第2版

气动热力学

QIDONG RELIXUE

卞荫贵 徐立功 编著

中国科学技术大学出版社

选题编辑　肖 向 兵
责任编辑　石 桂 花
封面设计　汇鑫文化

上架建议：工程类、物理类

定价：38.00 元

ISBN 978-7-312-02822-9



气 动 热 力 学

（第 2 版）

卞荫贵　徐立功　编著

中国科学技术大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

气动热力学/卞荫贵,徐立功编著.—2版.—合肥:中国科学技术大学出版社,2011.6

ISBN 978-7-312-02822-9

Ⅰ.气… Ⅱ.①卞…②徐… Ⅲ.空气动力学:热力学 Ⅳ.V211

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第051126号

中国科学技术大学出版社出版发行

地址:安徽省合肥市金寨路96号,230026

网址:http://press.ustc.edu.cn

合肥义兴印务有限责任公司印刷

全国新华书店经销

开本:710 mm×960 mm 1/16 印张:22 字数:400千

1997年10月第1版 2011年6月第2版 2011年6月第2次印刷

定价:38.00元

再版前言

本书自1997年初版以来，一直被用作有关高校空气动力学、热学专业研究生或本科生的教材，同时也是航天航空等相关领域科技工作者非常有用的参考资料.本书概念清晰，在内容选择上特色鲜明，系统性强，因此得到多方面的好评，1999年获教育部科技进步三等奖和第二届安徽省图书奖三等奖.

为满足使用者的需求，中国科学技术大学出版社决定再版本书.利用本次再版的机会，编者不仅纠正了原版中的某些印刷错误，而且根据教学过程中发现的问题及相关科技人员在实际应用中的需要，补充了部分章节的内容.例如，对6.3.3节作了修正和补充；在第8章中补充了湍流传热的近似计算方法等.

本书初版编者之一卞荫贵先生是20世纪50年代从美国回来参加新中国建设的老一辈科学家，他作风严谨，德高望重.虽然在编写本书稿的时候，他已近80高龄，但还是那么认真细致，一丝不苟，非常令人感动.如今他已远离我们而去，他的这种精神永远活在我们心中.本书的再版是对卞荫贵先生的最好纪念.

尽管很认真地、努力地修正错误，但由于本人学识和经验方面的不足，书中难免还有不妥之处，敬请指正.

编著者

2010年12月

前　　言

高超声速气动力学及传热问题，近一二十年来所以能重新引起专家们的兴趣，缘于航天事业是当前国际上高科技发展的重点领域之一.纵观航天飞行器的发展进程，自20世纪60年代以来，载人和不载人的高超声速飞行已成为现实.1961年，原苏联加加林少校驾驶的世界上第一艘宇宙飞船“东方一号”，其速度为$M=25(V=8.7\ \mathrm{km/s})$，绕地球一圈费时仅108分钟；1969年美国发射的Appolo登月飞行器，$M=36(V=12\ \mathrm{km/s})$.一些返回卫星和航天飞行器再入大气层时，高程为60～90 km，速度$M=20\sim30$已属寻常.近来，美、俄、欧洲和日本等正致力于实施一系列对月球、火星等的太空探测，并且雄心勃勃地对能够重复使用单级入轨火箭和水平起降的空天飞机筹划跨世纪的远景目标.这一切对气动工作者来说，既是莫大的鼓舞，更是强有力的挑战.高超声速飞行器和通常的超声速飞机在气动设计上有根本性的区别.前者是以高(超声)速、高温和高马赫数为其特征.然而“高速”一词因为没有相应的参考尺度为基准，涵义并不确切，人们对高超声速的定义虽然说法不一，但多数人认为应在$M=5$以上.

本书的重要内容是揭示和分析高温引起的气流变化.气体在高温下，内部自由度被激发，会发生离解甚至电离，变成多组元的反应气体，因此，阅读本书时，需要了解下列基础理论知识.

一、多组元气体的输运机理

混合气体中的组元分子之间相互碰撞，会产生质量、动量和能量的交换，同时由于气体处于运动的非平衡态，存在着浓度、速度和温度的梯度，从而形成气体的输运过程.在低速情况下，人们比较熟悉的有菲克定律的质量扩散流、牛顿公式的剪切应力以及傅立叶的热流公式.但在高温下，输运机理和对应的输运系数(如扩散系数、黏性系数以及热传导系数)的计算，比单一气体的要复杂得多，只有借助于分子运动论来解决.而分子运动论是统计力学的前身.

二、高温气体热效应

1. 高温气体**热力学**特性

热学理论包含两大方面:其一是宏观理论的热力学.它所研究的对象是气体的宏观特性,而不考虑微观分子的现象和结构,也不能从理论上计算气体的宏观特性如内能、比热等.但对于一些热力学宏观量之间的关系,热力学能给出系统的、完整的内容,如完全气体的状态方程、混合气体成分的确定以及热力学第一、第二定律等.

2. 反应气体的**化学热力学**

化学热力学是热力学研究有关化学反应的内容的一个分支,主要包括化学反应速率方程、计量系数关系式、化学反应的熵增、化学平衡条件及质量作用定律等.

3. 气体微观结构的**统计热力学**性能

热学理论分析的另一方面是微观的统计理论.统计理论应用很广,它能把原子结构与气体的热力学宏观特性联系起来,所以有的作者用统计热力学这样的名词来体现其实际内涵.统计热力学主要研究气体的微观性能(如用玻尔兹曼分布给出分子内部各自由度的配分函数)、混合气体的平衡常数、振动速率方程等,并用它计算气体热力学特性(如单一组元气体的内能、焓、比热等).

总之,高超声速气动力学因高温起着重要作用,而高温热效应尤为突出,故本书取名为《气动热力学》.

全书共8章.前3章是上述内容的具体展现;第4章为高温气体的冻结、平衡和非平衡无黏流动;第5章和第6章为高温气体的黏性流动,较全面地讨论了高温化学反应气体层流边界层理论中的分析计算方法;第7章为辐射气体动力学和高速飞行器表面温度计算方法及防热措施;第8章为化学反应气体的湍流理论.第5,6,8章由卞荫贵执笔,第1~4,7章和习题由徐立功执笔.

编 著 者

1996年6月

主要符号表

A	化学亲合力,见式(2.5.24)
a	声速
B	$(\rho v)_w/[(\rho u)_e C_M]$,引射参数,见式(7.5.38)
B_1	$(\rho v)_w/[(\rho u)_e St]$,引射参数,见式(7.5.39)
B_{10}	$(\rho v)_w/[(\rho u)_e St^0]$,引射参数,见式(7.5.40)
C	分子速度
C_D	阻力系数
C_L	升力系数
C_M	传质系数,见式(5.5.16)
C_f	$\tau_w/\left(\frac{1}{2}\rho_e u_e^2\right)$,局部摩阻系数
c_p	单位质量定压比热
c_{pf}	$\sum Y_i c_{pi}$,混合气体冻结比热
c_v	单位质量定容比热
d	分子直径
D	阻力
D_{ij}	多成分扩散系数
$\mathscr{D}_{ij}$	二元扩散系数
$\mathscr{D}_i$	等扩散系数
Dm	达姆柯勒数
D_i^T	i 组元热扩散系数
E	系统的内能
e	$\sum Y_i e_i$,单位质量混合气体的内能
e_i	单位质量 i 组元的内能

f	速度分布函数
$f(\eta)$	无量纲流函数
G	$H-TS$,系统的吉布斯自由焓
g	h_s/h_{se},无量纲总焓;单位质量自由焓
g_f	h_{sf}/h_{sfe},无量纲冻结总焓
H	$E+pV$,系统的静焓
h	$\sum_i Y_i h_i$,单位质量混合气体的静焓;普朗克常数
h_i	$\int_0^T c_{p_i} \mathrm{d}T + h_i^0$,i 组元气体静焓
h_i^0	i 组元生成焓
h_{iT}	$\int_0^T c_{pi} \mathrm{d}T$, i 组元冻结焓
h_s	$h+\frac{1}{2}u^2$,单位质量气体总焓
h_f	$\sum_i Y_i h_{if}$,混合气体冻结焓
h_{sf}	$h_f+\frac{1}{2}u^2$,单位质量冻结总焓
I_ν	辐射强度
J	单位时间单位体积辐射能
J_q	能量输运通量
J_u	动量输运通量
J_a	质量输运通量
Kn	克努森(Knuslen)数
$K_p(T)$	压力平衡常数
k	玻尔兹曼常数
k_w	表面催化速率常数
k_+	正向反应速率常数
k_-	逆向反应速率常数
l	$\rho\mu/(\rho\mu)_{re}$,黏性因子,见式(6.2.8)
$\bar{l}$	平均自由程
L	升力
Le	$Pr/Sc=\rho\mathscr{D}_i c_p/\lambda$,路易斯数
Le_f	$\rho\mathscr{D}_i c_{pf}/\lambda_f$,冻结路易斯数

Le^T	$\mathscr{D}_i^T c_{pf}/\lambda_f$，冻结热路易斯数
L_v	蒸发热；升华热
m	分子质量
M	摩尔质量或分子量；马赫数
$\overline{M}$	平均摩尔质量或平均分子量
$\mathscr{M}$	系统总质量
N	系统总粒子数
N_A	阿伏伽德罗常数
n	N/V，粒子数密度
Nu	局部努赛尔数
$\mathscr{N}$	系统总摩尔数
$\mathscr{N}_i$	i 组元摩尔数
p	压力
p_i	i 组元分压
Pr	$c_p\mu/\lambda$，普朗特数
Pr_f	冻结普朗特数
q_b	表面总热通量
q_R	辐射热通量
q_w	边界层壁面热通量
q_ν	单位频率辐射通量
Q	配分函数
r	恢复因子
R_b	头部半径
Re_x	$\rho_e u_e x/\mu_e$，局部雷诺数
R_i	$\hat{R}/M_i=k/m_i$，i 组元特定气体常数
$\hat{R}$	通用气体常数
s	单位质量熵
S	系统的熵
Sc	$\mu/\rho\mathscr{D}_i$，施密特数
St	$-q_w/(\rho_e u_e \Delta h)$，局部斯坦顿数
t	时间
T	温度

v	$1/\rho$,比容
$v_{i\alpha}$	i 组元流体速度矢
v_{α}	流体质量平均速度矢
V	体积;速度
$\mathscr{V}$	摩尔体积
$\dot{\omega}_i$	i 组元质量生成率
W	重力
x_{α}	(x,y,z),坐标系
X_i	i 组元摩尔比数(浓度)
Y_i	i 组元质量比数(浓度)
Z	压缩因子
α	离解度;表面材料吸收系数;摩尔密度
β	压力梯度因子,见式(6.2.8)
γ	绝热指数;比热比
δ	速度边界层厚度
δ_c	浓度边界层厚度
δ_T	温度边界层厚度
ε	分子能量
ζ	气相反应达姆柯勒数
ζ_w	壁面反应达姆柯勒数
η_i	i 组元摩尔-质量比数
η	摩尔-质量比数
θ	碰撞频率;折转角
λ	热传导系数
λ_f	混合气体热传导系数
μ	黏性系数;马赫角
ν	运动黏性系数;化学反应计量系数
ξ	反应度
ξ,η	相似坐标
ρ	质量密度
σ	面积;碰撞截面
τ	体积;剪切应力
τ_{ν}	光学厚度

ψ	流函数
Ω	涡量$=\nabla\times V$
$\Omega^{(e,s)}$	碰撞积分

上　　标

$\bar{}$	平均量;雷诺平均
$\sim$	法富尔平均
$*$	平衡条件;喷管喉部条件
$'$	脉动量
$''$	法富尔脉动量
$\circ$	无质量引射条件

下　　标

e	边界层外缘
f	冻结条件
i	i 组元
w	壁面条件
o	滞止条件
∞	自由流条件
n	法向
t	切向
re	参考条件
s	驻点条件

目　　次

再版前言 ……………………………………………………………… (ⅰ)

前言 ……………………………………………………………… (ⅲ)

主要符号表 ……………………………………………………………… (*Ⅰ*)

第1章　高超声速流动的概念和输运机理 …………………………… (1)

1.1　引言 ……………………………………………………………… (1)

1.2　高超声速流动的概念 …………………………………………… (2)

1.2.1　高超声速流动的定义 …………………………………………… (2)

1.2.2　高超声速气动热力学的重要性 ………………………………… (8)

1.2.3　高超声速飞行轨道和高度-速度图 …………………………… (12)

1.2.4　高超声速飞行器为什么采用钝前缘 ………………………… (14)

1.3　高温气流中的输运机理 ………………………………………… (17)

1.3.1　气体分子运动论基础 …………………………………………… (17)

1.3.2　高温气体的输运特性和扩散质量流 ………………………… (21)

1.4　传热的形式 ……………………………………………………… (29)

1.4.1　热传导 ……………………………………………………………… (30)

1.4.2　对流传热 ………………………………………………………… (30)

1.4.3　扩散传热 ………………………………………………………… (31)

1.4.4　辐射传热 ………………………………………………………… (31)

1.4.5　总热传导系数 …………………………………………………… (32)

1.5　高温空气的输运特性 …………………………………………… (33)

第2章　高温气体的热力学和化学热力学特性 …………………… (36)

2.1 引言 …………………………………………………………………… (36)
2.2 高温气体的热力学特性 ……………………………………………… (36)
2.2.1 真实气体与完全气体 ……………………………………………… (36)
2.2.2 完全气体状态方程 ………………………………………………… (37)
2.2.3 混合气体的成分 …………………………………………………… (41)
2.2.4 气体的分类 ………………………………………………………… (43)
2.3 热力学第一定律 ……………………………………………………… (46)
2.4 热力学第二定律 ……………………………………………………… (49)
2.5 高温气体的化学热力学特性 ………………………………………… (51)
2.5.1 化学反应的质量守恒方程 ………………………………………… (51)
2.5.2 吉布斯自由能和化学反应中的熵增 ……………………………… (53)
2.5.3 化学平衡条件 ……………………………………………………… (55)
2.5.4 平衡化学反应混合气体的成分 …………………………………… (55)
2.5.5 化学反应热 ………………………………………………………… (58)
第3章 高温气体的统计理论和非平衡效应 ………………………… (60)
3.1 引言 …………………………………………………………………… (60)
3.2 统计热力学的基本理论 ……………………………………………… (61)
3.2.1 分子的能量模式 …………………………………………………… (61)
3.2.2 系统的微观状态数 ………………………………………………… (66)
3.2.3 最可几宏观态 ……………………………………………………… (68)
3.2.4 玻尔兹曼分布 ……………………………………………………… (69)
3.2.5 用配分函数计算热力学特性 ……………………………………… (70)
3.2.6 配分函数 $Q(V,T)$ ………………………………………………… (74)
3.3 平衡化学反应气体的热力学特性 …………………………………… (77)
3.3.1 单一组元气体的热力学特性 ……………………………………… (77)
3.3.2 平衡常数的计算 …………………………………………………… (80)
3.3.3 多组元平衡化学反应气体的热力学特性 ………………………… (83)
3.4 高温空气的平衡热力学特性 ………………………………………… (86)
3.4.1 高温空气中的化学反应 …………………………………………… (86)
3.4.2 高温空气平衡成分的计算 ………………………………………… (88)

3.4.3 高温平衡空气的特性 …………………………………………… (90)
3.5 高温气体的振动和化学非平衡 …………………………………… (104)
3.5.1 振动松弛过程和振动速率方程 ………………………………… (105)
3.5.2 化学非平衡和反应速率方程 …………………………………… (109)
3.5.3 高温空气和氢-空气混合气体中的化学非平衡 ………………… (113)

第4章 高温无黏冻结、平衡和非平衡流动 ……………………………… (119)
4.1 引言 ……………………………………………………………………… (119)
4.2 高温无黏冻结流动 ……………………………………………………… (121)
4.2.1 无黏冻结流动的热力学特性 …………………………………… (121)
4.2.2 无黏冻结流与平衡流的比较 …………………………………… (123)
4.3 高温无黏平衡流动 ……………………………………………………… (125)
4.3.1 高温无黏平衡流动的控制方程 ………………………………… (125)
4.3.2 平衡正激波和斜激波 …………………………………………… (126)
4.3.3 平衡一维喷管流动 ……………………………………………… (133)
4.3.4 平衡比热和平衡声速 …………………………………………… (138)
4.3.5 平衡普朗特-迈耶膨胀流动 ……………………………………… (142)
4.3.6 圆锥平衡流动 …………………………………………………… (144)
4.3.7 钝体平衡流动 …………………………………………………… (148)
4.4 高温无黏非平衡流动 …………………………………………………… (150)
4.4.1 高温无黏非平衡流动的控制方程组 …………………………… (150)
4.4.2 非平衡正激波和斜激波 ………………………………………… (153)
4.4.3 非平衡一维喷管流动 …………………………………………… (159)
4.4.4 钝体非平衡流动 ………………………………………………… (162)
4.4.5 非平衡流动的特征线法 ………………………………………… (166)

第5章 黏性气动热力学的基本方程和边界条件 ………………………… (171)
5.1 引言 ……………………………………………………………………… (171)
5.2 多组元混合气体中的输运特性 ………………………………………… (171)
5.2.1 质量输运 ………………………………………………………… (172)
5.2.2 动量输运 ………………………………………………………… (175)
5.2.3 能量输运 ………………………………………………………… (175)

5.3　高温气体输运系数 …… (177)
5.3.1　碰撞截面 …… (178)
5.3.2　输运系数计算公式 …… (179)
5.4　黏性多组元反应气体基本方程 …… (181)
5.4.1　基本方程组 …… (181)
5.4.2　边界层方程组 …… (183)
5.5　壁面催化反应及有关参数 …… (186)
5.5.1　壁面催化反应 …… (186)
5.5.2　表面无量纲参数 …… (190)
第6章　离解气体层流边界层解法 …… (192)
6.1　引言 …… (192)
6.2　边界层方程的相似变换 …… (192)
6.2.1　相似坐标 …… (192)
6.2.2　用ξ,η坐标表示的边界层方程 …… (193)
6.2.3　离解空气的二元模型 …… (196)
6.3　离解空气驻点传热 …… (199)
6.3.1　驻点条件 …… (199)
6.3.2　平衡边界层驻点传热 …… (200)
6.3.3　冻结边界层驻点传热 …… (203)
6.3.4　非平衡边界层驻点传热有限差分解 …… (210)
6.4　离解空气非驻点传热 …… (213)
6.4.1　“局部相似解”的概念 …… (213)
6.4.2　局部相似解的热流分布公式 …… (214)
6.4.3　平板和圆锥表面上的热流分布 …… (216)
6.4.4　钝体表面的热流分布 …… (217)
6.5　非相似边界层方程的数值解法 …… (224)
6.5.1　有限差分解法 …… (224)
6.5.2　积分关系法 …… (228)
6.5.3　积分-矩阵法 …… (230)
第7章　辐射气体动力学和表面温度 …… (234)

7.1 引言 …… (234)
7.2 辐射热通量的计算方法 …… (235)
7.2.1 辐射强度和辐射热通量 …… (235)
7.2.2 辐射传热方程 …… (237)
7.2.3 辐射传热方程的解 …… (238)
7.3 再入飞行体辐射流场的计算 …… (244)
7.4 高温气流与表面材料的相互作用 …… (247)
7.4.1 热防护措施 …… (247)
7.4.2 质量引射边界层的表面相容条件 …… (249)
7.5 质量引射层流边界层 …… (252)
7.5.1 质量引射层流边界层方程组 …… (252)
7.5.2 质量引射冻结边界层 …… (253)
7.5.3 催化壁面冻结边界层 …… (258)
7.5.4 有气相反应面的冻结引射边界层 …… (270)
7.6 表面温度的计算方法 …… (274)
7.6.1 材料内部的传热过程 …… (274)
7.6.2 烧蚀表面的质量相容关系 …… (281)
7.6.3 表面温度的确定 …… (286)

第8章 湍流反应流 …… (288)
8.1 引言 …… (288)
8.2 用法富尔平均的基本方程 …… (289)
8.2.1 法富尔平均 …… (289)
8.2.2 基本方程 …… (290)
8.2.3 边界层方程 …… (292)
8.2.4 封闭问题 …… (297)
8.3 湍流模式 …… (298)
8.3.1 湍流模式概述 …… (298)
8.3.2 雷诺应力方程(二阶矩模式) …… (299)
8.3.3 k-ϵ 二方程模式及代数应力模式 …… (301)
8.3.4 低马赫数近似 …… (304)

8.4 概率密度函数方法 …… (305)
8.4.1 概率密度函数(pdf) …… (305)
8.4.2 守恒标量 …… (308)
8.4.3 守恒标量——快速反应的 pdf 解法 …… (310)
8.4.4 随机函数的有关知识 …… (312)
8.4.5 建立概率密度函数的输运方程 …… (315)
8.5 离解气体湍流边界层传热 …… (316)
习题 …… (319)
附表 地球标准大气层表 …… (325)
参考文献 …… (328)

第1章 高超声速流动的概念和输运机理

1.1 引言

气动热力学(aerothermodynamics)是近代空气动力学的一个分支,它研究高超声速流体或高温流体的运动规律及其与固体的相互作用.

空气动力学和经典热力学相结合,形成气体动力学,又称可压缩性空气动力学,主要研究亚、跨、超声速流动问题.空气动力学与化学热力学、化学动力学、统计物理和量子物理相结合,形成气动热力学,又称高超声速或高温气体动力学,主要研究高速或高超声速流动问题.冯·卡门(Von Kármán)曾把这种流动问题称为气动热化学(aerothermochemistry)[1].高速和高超声速两者之间既有区别又有联系.两者的区别在于:前者具有速度量纲,后者为速度与声速之比,是无量纲参数.因此,高速不一定是高超声速,例如,速度 $V=4\ 500$ m/s 是高速,是否同时又是高超声速,则要视当地的声速而定.如果声速 $a=300$ m/s,马赫数 $M=V/a=15$,为高超声速;如果声速 $a=1\ 500$ m/s,$M=3$,则仅为一般超声速.两者的联系在于:声速 a 是气体介质的热力学特性之一,它与温度的平方根成比例,a 值大,表示流体的温度高,系高温流体,仍然属于本课程所定义的研究范围.

本书前3章将较全面地讨论气动热力学的基本概念和基础理论.本章讲述高超声速或高温流动的特征,并根据分子运动论阐述高温非均匀多组元混合气体中的输运机理及其输运系数的计算方法以及传热机理和传热形式.

1.2 高超声速流动的概念

1.2.1 高超声速流动的定义

高超声速(hypersonic)这一术语是我国著名科学家钱学森于1946年在他的一篇重要论文中首创的[2]. 高超声速流动的定义有两种形式:(1) 指马赫数 $M \geqslant 5$ 的流动,这是一般教科书所采用的经验方法,并不能作为判据;(2) 指某种高速流动范围. 在此范围内,某些在超声速时并不显著的物理化学现象,由于马赫数的增大而变得重要了[3]. 事实上,要给高超声速下一个简明而准确的定义是困难的,因为超声速与高超声速的区别不像亚声速与超声速那样明显. 亚声速与超声速流动以马赫数 $M=1$ 为界线,而 $M<1$ 与 $M>1$ 的流动在本质上是不同的;然而,如果用 $M=5$ 作为区分超声速与高超声速流动的界线,实际上 $M=4.99$ 和 $M=5.01$ 两种流动之间不会有明显的不同. 可见,上述两种定义形式中,前者并不严格,但其优点是简单而直观,有助于初步建立高超声速空气动力学概念;后者比较逼真,但要理解这个定义,首先必须了解高超声速流动会出现哪些重要的物理化学现象. 以下四种物化现象构成高超声速流动的定义.

1. 薄激波层(thin shoch layer)

根据气体动力学的斜激波理论,在气流偏转角给定的情况下,激波波后的密度增量随来流马赫数的增加而迅速增大. 波后气体密度越高,对质量流而言,所需面积越小. 这意味着在高超声速流动中激波与物面之间的距离很小. 激波与物面之间的流场称为**激波层**. 高超声速绕物体流动的基本特征之一是激波层很薄. 例如,马赫数 $M_\infty=36$ 绕半楔角为 $15°$ 的高超声速流动,假定气体为比热比 $\gamma=1.4$ 的量热完全气体,按照理想气体斜激波理论[4],激波倾角仅为 $18°$,见图 1.1.

如果计及高温化学反应的影响,激波角将更小. 显然,激波紧靠物体,激波层很薄. 这一现象引起某些物理上的复杂化,如激波自身的厚度消失于激波层中,又如在低雷诺数下,沿物面增长的边界层对流动的影响变得十分重要等. 不过,在高雷诺数下,激波层可视为无黏流,加之激波层很薄,这给理论分析带来了便利,形成了称之为“薄激波层理论”的分析方法(见文献[3]第4章).

在极端情况下,薄激波层趋近于1687年牛顿假定的流体动力学模型,这就是

高超声速空气动力学的近似计算中常用的、既简单又直观的“牛顿理论”[5]. 关于激波层的计算将在第 4 章和第 7 章中讨论.

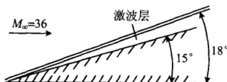


图 1.1　高超声速薄激波层

2. 熵层(entropy layer)

将图 1.1 的尖楔变成钝头楔,如图 1.2 所示.

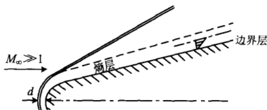


图 1.2　高超声速熵层

在高马赫数下,钝头上的激波层很薄,激波脱体距离 d 亦很小. 在头部区域,激波强烈弯曲. 我们知道,流体通过激波后引起熵增,激波越强,熵增越大. 在流动的中心线附近,弯曲激波几乎与流线垂直,故中心线附近的熵增较大. 距流动中心线较远处,激波较弱,相应的熵增也较小. 因此,在头部区域存在强烈的熵梯度,称为**“熵层”**. 该熵层向下游流动,并覆盖在物体上. 沿物面增长的边界层处于熵层之内,并受熵层影响. 根据可压缩流动的 Crocco 定理可知,存在熵梯度的场必为有旋场,所以熵层为强旋涡区,有时把熵层影响称为**“涡干扰”**. 熵层的存在给物面边界层的计算带来困难,因为确定这种边界层的外缘条件是一个难题.

3. 黏性干扰(viscous interaction)

以高超声速平板边界层流动为例. 高速或高超声速流动具有很大的动能,在边界层内,黏性效应使流速变慢时,损失的动能部分转变为气体的内能,这称为黏性耗散,且边界层内的温度随之升高. 边界层内典型的温度分布型示于图 1.3.

这种温度升高控制了高超声速边界层的特征. 例如,气体的黏性系数随温度升高而增大,其结果使得边界层变厚;另外,边界层内的法向压力 p 为常数. 由状态方

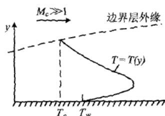


图 1.3　高超声速边界层内的温度分布

程 $\rho=\dfrac{p}{RT}$ 可知，温度增加导致密度减小，对边界层内的质量流而言，密度减小需要较大的面积，其结果也是使边界层变厚. 这两种现象的联合作用，使得高超声速边界层厚度的增长比低速情形更为迅速. 对平板可压缩边界层而言，边界层厚度 δ 可表示为

$$\delta \propto M_{\infty}^{2}/\sqrt{Re_x} \qquad (1.2.1)$$

式中，M_{∞} 为自由流马赫数，Re_x 为当地雷诺数. 可见，δ 与 M_{∞}^{2} 成比例，在高超声速速度下它将变得异常地大.

高超声速流动的边界层较厚，相应的位移厚度也较大，由此对边界层外的无黏流动将施加较大的影响，使外部无黏流动发生很大改变，这一改变反过来又影响边界层的增长. 这种边界层与外部无黏流动之间的相互作用称为**黏性干扰**. 黏性干扰对物面的压力分布有重要影响，由此，对高超声速飞行器的升力、阻力和稳定性都造成重要影响. 另外，黏性干扰使物面摩擦力和传热率增大. 图 1.4 是黏性干扰对零攻角尖锥的影响. 图中虚线为无黏性干扰时无黏流的锥面压力，$p/p_c=1$；实线是有黏性干扰时的锥面压力. 由于黏性干扰，头部附近的压力显著增大，然后，随着从前缘量起的距离 x 值的增加而减小，在远下游处（x 值很大时）趋近于无黏流值.

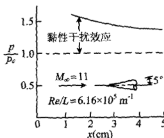


图 1.4　高超声速尖锥上的诱导压力

高超声速飞行器上的边界层在某些情况下可能变得与激波层差不多厚. 对于这种情况，激波层必须视为全黏性的，通常的边界层分析方法已不再适用.

4. 高温流动（high-temperature flows）

如上所述，高速或高超声速流动的动能被边界层内的摩擦效应所消耗，极大的黏性耗散使得高超声速边界层内的温度非常高，足以激发分子内的振动能，并引起边界层内的气体离解甚至电离. 如果高超声速飞行器表面用烧蚀防热层保护，那么，边界层中将有烧蚀产物，并引起复杂的碳氢化合反应. 基于这两个原因，高超声速飞行器表面将被**化学反应边界层**所覆盖. 在高超声速飞行器上，不仅有高温边界层流动区，对钝头飞行器而言，还有头部高温区，如图 1.5 所示.

钝头飞行器头部的弓形激波是正激波或接近于正激波. 在高超声速情况下，这

种强激波波后的气体温度极高. 图 1.6 是飞行器在 52 km 高空飞行时正激波波后温度随自由流速度的变化曲线. 图中上线假定空气为比热比 $\gamma=1.4$ 的量热完全气体,没有化学反应,它给出了不真实的极高温度;下线假定空气为平衡化学反应气体,一般地说,该曲线接近于实际值. 该图说明了两个重要的事实:其一,高超声速飞行器头部区域的温度极高,如 Apollo 再入时,马赫数 $M=36$,头部区域的温度高达 11 000 K,约为太阳表面温度的两倍;其二,要精确计算激波层温度,必须计及化学反应的影响,比热比为常数或 $\gamma=1.4$ 的假定不再有效. 由以上可见,对高超声速流动,不仅边界层内有化学反应,而且整个激波层内都为**化学反应流动**所控制.

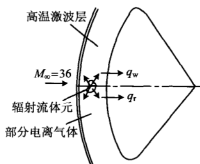


图 1.5 高温激波层

下面简要分析一下高温气体的物理性质.

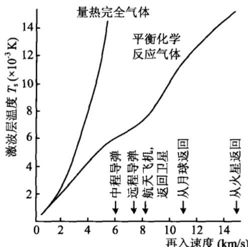


图 1.6 52 km 高空正激波波后温度随速度的变化

在经典热力学和可压缩流动研究中,通常假定气体的比热为常数,由此,比热比 $\gamma=c_p/c_v$ 也是常数,在这些假定下的气体为量热完全气体,这种运动气体的压力、密度、温度和马赫数之间存在理想的函数关系. 然而,当气体温度很高时,气体

的热力学性质变成“非理想”的，原因有二：一是非惰性气体分子的振动能被激发，使比热 c_p 和 c_v 变成温度的函数，随之，比热比 γ 也变成温度的函数，对空气而言，当温度大于 800 K 时，这种影响变得很重要；二是如果气体温度进一步增高，将出现化学反应，对平衡化学反应气体而言，c_p 和 c_v 是温度和压力的函数，相应地有 $\gamma=f(p,T)$. 以空气为例，在一个标准大气压下，温度达到 2 000 K 左右时，氧气开始离解($O_2\to 2O$)；达到 4 000 K 左右时，氧分子全部离解，在此温度下，氮气开始离解($N_2\to 2N$)；到 9 000 K 时氮分子全部离解；在 9 000 K 以上，出现电离($N\to N^+ + e^-$，$O\to O^+ + e^-$)，气体变成部分电离的等离子体. 所有这些现象叫作**高温效应**，在空气动力学中称之为**真实气体效应**(real-gas effect). 与流体微元通过流场所需要的时间相比，如果振动激发和化学反应所需的时间非常小，则称为振动和化学**平衡流动**；如果反应所需时间非常大，则称为化学**冻结流动**；而介于这两者之间的情形称为化学**非平衡流动**. 显然，分析非平衡流动是相当困难的(见第 4 章).

高温化学反应流动对高超声速飞行器的升力、阻力和力矩均有重要影响，这些已由航天飞机的实际飞行所证明. 航天飞机再入大气层期间，计算襟翼和副翼的配平角时必须计及这种影响. 然而，高超声速中高温的最主要方面是产生向物面的高传热率. 无论是飞行器、推进这种飞行器的冲压发动机，还是试验这种飞行器的风洞等，空气动力加热对所有高超声速机械的设计都是重要的. 空气动力加热产生的从热边界层向冷物面传热的方式称为**对流加热**，在图 1.5 中用 q_w 表示. 另外，如果激波层的温度足够高，高温气体的热辐射将产生向物面的辐射热流，称为**辐射加热**，在图 1.5 中用 q_r 表示. 例如 Apollo 的再入，辐射传热是总加热率的 30% 左右，当空间探测器(space probe)进入金星(Jupiter)大气层时，辐射热将占总加热率的 95% 以上.

高超声速飞行器上高温流动产生的另一个物理现象是：飞行器再入大气层期间，在某一高度和某一速度下将出现**“通讯中断”**(communications blackout)，这时飞行器不能向外发射或接收无线电波. 这种现象是由高温气体的电离反应所造成的，电离反应产生自由电子，自由电子吸收了无线电波. 因此，精确地预测流场中的电子密度是重要的.

显然，高温效应是高超声速空气动力学中极为重要的方面，讲述高温气体动力学是本书的主题. 应说明的是，高温效应不仅对高超声速是重要的，对燃烧、高能激光、等离子体、激光-物质相互作用等也是重要的.

最后需要指出的是：对空天飞机或再入飞行器而言，必然会经历**低密度流动**(low-density flow)过程.

空气主要由氧分子和氮分子组成，这些分子处于无规则运动中，就单个分子而

言，它与周围的其他分子进行着无休止的分子碰撞过程. 虽然每次碰撞经历的距离不同，但在一段时间内，将有一个平均距离，该平均距离定义为**平均自由程**(mean free path)，用$\bar{l}$表示. 在标准海平面条件下，空气分子的$\bar{l}=6.13\times10^{-8}$ m. 由于这个距离极小，可将空气视为连续介质. 99.9%的空气动力学问题都可用连续介质假设进行处理.

空气密度随离地高度的增加而减小，平均自由程随之增大. 在 100 km 高空，空气的平均自由程约为 0.3 m，在这种情形下，空气不再能视为连续的，所有基于连续介质假定的概念、方程及其结果均失效，不得不采用基于分子运动论的观点来解决这样的空气动力学问题. 这一范畴的空气动力学称为**低密度流动**或**稀薄气体动力学**.

高超声速低密度流动是存在的. 如再入飞行器在 80 km 以上飞行时就属于这种流动. 低密度流动分为滑移流和自由分子流. 在连续介质流动中，物面流动速度因黏性而假定为零，称为无滑移条件. 然而，随着飞行高度的增加，无滑移条件渐渐变得不真实，以至于到达某一高度时，物面速度为零的条件失效，代之以有限速度，这种物面条件称为**滑移速度条件**. 类似地，物面的气体温度，在连续介质中为壁面温度，在低密度流动中将不同于壁面温度，称为**滑移温度条件**. 这种出现滑移效应的低密度流动称为**滑移流**(slip flow). 滑移流动的控制方程仍然可以采用连续流方程组，不过边界条件变成适当的速度和温度滑移条件. 当高度进一步增加(超过 120 km)时，连续流方程组终于失效，这时必须使用分子运动论的方法来计算飞行器的空气动力学特性. 最后，空气密度变得极小，以至于分子之间几乎没有相互作用，在单位时间内只有几个分子与飞行器碰撞，这就是**自由分子流**区域. 对航天飞机而言，自由分子流区约从 150 km 的高度开始. 因此，空间飞行器再入大气层的过程首先经历自由分子流区，其中，主要是孤立空气分子与物面碰撞；其次是过渡区，该区滑移效应是主要的；最后是连续流区.

判断这些不同区域的相似参数是克努森(Knuslen)数，其定义为 $Kn=\bar{l}/L$，这里的 L 为物体的特征长度. 不同区域的 Kn 数示于图 1.7. 连续流动的 Navier-Stokes 方程适用于 $Kn<0.2$ 的区域，其中，当 $Kn>0.03$ 时，必须计及滑移效应；$Kn=1\sim\infty$为自由分子流区；$0.03<Kn<1.0$ 为过渡区. Kn 数依赖于特征长度 L，因此，Kn 数与飞行器的尺寸有关，飞行器大(或小)，对应的连续流的高度较高(或较低). 另外，如果将特征长度取为从飞行器前缘量起的变距离 x，那么，在 $x=0$ 处，Kn 变为无限大. 可见，任何飞行器在任何高度飞行时，前缘处的流动受低密度效应控制. 对绝大多数空气动力学的实际应用问题而言，这种前缘区非常小，以至于可忽略不计. 然而，对高空高超声速飞行体而言，必须用适当的方法处理前缘处

的低密度流动.总之,对给定问题,如果低密度效应是重要的,则必须检查 Kn 数,然后根据 Kn 数所处的范围采用相应的处理方法.

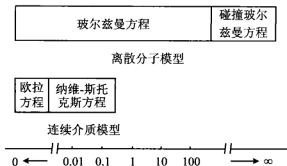


图 1.7 各流动方程的适用范围

图 1.8 总结了上述重要物理现象与高超声速飞行的关系.图中:1. 高温效应:振动激发、化学反应、非平衡、热辐射和烧蚀;2. 薄激波层,激波紧贴壁面;3. 涡干扰,熵层;4. 黏性干扰;5,6. 高空低密度效应:速度和温度滑移.有关高温效应的具体内容将在以后各章详述.

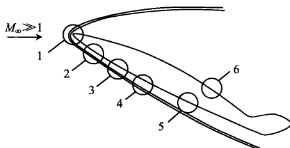


图 1.8 高超声速流动的物理特征

1.2.2 高超声速气动热力学的重要性

在利用高超声速气动热力学的理论和技术向高超声速挑战的历史性事例中,首推 1961 年 4 月 12 日前苏联发射的世界上第一个载人宇宙飞船,宇航员加加林用 108 分钟绕地球飞行 1 圈,成为人类历史上经历高超声速飞行的第一人,最高马赫数为 25.另一事例是 1969 年美国的 Apollo 登月飞行,马赫数高达 36.就我国而言,1970 年 4 月 24 日,“东方红一号”人造卫星成功升空,奏响了中国人向太空迈进

的序曲. 1975 年 11 月 26 日，成功发射返回式遥感卫星，这是对我国气动工作者的重大考验，有力促进了我国在气动力、气动热和气动物理领域的快速发展，2003 年 10 月 15 日，“神舟”五号将中国第一名航天员安全送上太空. 2007 年 10 月 24 日，“嫦娥一号”探月卫星圆满完成探月飞行. 我国高超声速飞行器的研制正有计划地逐步向前推进. 总之，当今载人或不载人的高超声速飞行已成为现实，然而，至今并不普遍，真正的高超声速飞行时代仍然在前头，这是对空气动力学工作者激动人心的挑战.

20 世纪，航空、航天工程的发展非常迅速，飞行器的飞行速度和飞行高度不断增加. 1903 年 Wright Brothers 的第一次飞行，飞行速度为 56 km/h，高度基本上为海平面；二次大战时增长到 640 km/h，高度 9 km；六七十年代达到 1 930 km/h 的超声速飞行，高度为 18 km；现在是航天飞机，从 320 km 的近地轨道再入大气层，飞行速度为 28 500 km/h($M=25$). 从以上发展可看出，在超声速飞行(如 $M=2$ 的协和式运输机)与航天飞机($M=25$)之间有一段空白，还没有可以大量载客的 $M=5\sim10$的高超声速飞机，说人类真正的高超声速飞行时代还在前面，正是基于这个事实.

前面叙述高超声速流动的定义时，介绍了高超声速飞行的基本物理现象. 这里，对比一下高超声速飞行器与一般超声速飞机的气体动力学外形，以进一步说明高超声速气动热力学与超声速空气动力学的区别. 图 1.9 是法国“幻影 2000”战斗

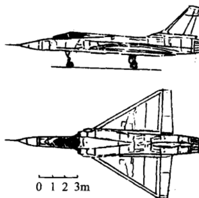


图 1.9　法国“幻影 2000”战斗机的外形图

机的简图，设计马赫数 $M=2.3$，它具有非常好的超声速空气动力外形；尖得像针一样的头部，细长的机身，很薄并且前缘像刀刃一样的三角机翼和尾翼，这种外形在超声速飞行时具有最小波阻.

图 1.10 是航天飞机的外形:机翼为钝前缘后掠三角翼,圆头粗机身,机身位于机翼上方,飞行器整个下表面是平的. 显然,超声速与高超声速飞行器在外形上有很大不同,前者尖、细、薄,后者钝、粗、厚. 这种气动外形上的差别清楚地表明了高超声速空气动力学不同于超声速空气动力学,高超声速气动热力学原理对高马赫数飞行器的设计起着重大作用.

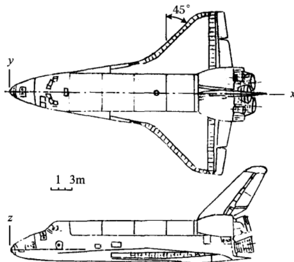


图 1.10　美国航天飞机外形图

为了实现真正意义上的高超声速飞行,目前已提出了许多近代高超声速飞行器的新设想,并正为此进行着艰苦的奋斗. 这些新设想有:

① 高超声速运输机设想(参看图 1.11),这种飞行器的巡航马赫数 $M=7\sim12$,载人从北京至纽约不足 2 小时.

② 空天飞机(aero-space plane)设想,这是更为抱负不凡的计划,飞行器由机场水平起飞,然后加速进入绕地球的轨道,在轨道上完成任务后,以 $M=25$ 的速度进入大气层,最后像目前的航天飞机一样在普通机场着落. 这是航天飞机的替代方案. 20 世纪 60 年代初期由美国空军提出,因设计要求超过当时的水平而被取消. 20 世纪 80 年代中期,由 NASA 和美国国防部,以及英、德的航空公司再次推出. 本世纪以来,美国 X-43 和 X-37 空天飞机试验机已进行过多次试飞实验. 随着美国现役航天飞机即将全部停飞,研制新型空天飞机已成为各航天大国非常紧迫的任务. 这种空天飞机主要依赖于空气吸气推进的超声速燃烧冲压发动机(SCRAM jet). 值得指出的是:高超声速运输机和空天飞机与通常的亚声速和超声速飞机在

设计原理上有根本的不同. 对亚声速和超声速飞机而言,提供升力(机翼)、推力(发动机)和容积(机身)的各部分之间不是强耦合的,每一部分可从飞机上清楚地辨认出来(参看图1.9),而且可以单独进行空气动力特性计算,最后将各部分组合成整体时,再适当考虑各部分之间的相互干扰. 高超声速空气动力学设计则完全不同. 图1.11是一种关于高超声速飞机集机体和推进为一体的方案. 飞机整个下表面是SCRAM jet发动机的一部分,空气的初级压缩是由飞机头部的弓形激波实现的,

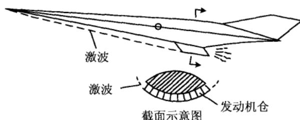


图1.11　设想中的空天飞机

进一步的压缩和超声速燃烧在飞机后部一组发动机舱中进行,随后燃烧气体在发动机舱内通过喷管膨胀,而且飞机尾部的下表面做成类似喷管的形状,可见其推进机理与机体是结合在一起的. 另外,升力的大部分来源于弓形激波波后的高压,这种高压作用于飞机较平的下表面上,因而没有必要用另外的机翼来产生升力. 还有,**空气吸气高超声速飞机**的燃料主要是液氢,而且需用量很大. 由此可见,对高超声速飞行器而言,产生升力、推力和容积的各部分是彼此不能分割的整体,这是高超声速飞行器设计的重要特征.

③ 航空支援轨道转换飞行器(aero-assisted orbital transfer vehicle,缩写为AOTV),它飞行于低地球轨道与地球同步轨道之间,完成在低地球轨道(距地面约300 km)飞行的航天飞机与在地球同步轨道(距地心约35 000 km)上运行的卫星之间人员与物资的运输任务. AOTV从同步轨道返回到低地球轨道时将浸入地球大气层,利用空气阻力减速,并与航天飞机对接. 可见,AOTV是一种高高超声速飞行器,飞行马赫数不小于30,飞行高度不低于76 km.

④ 新型空气吸气和火箭推进高超声速导弹设想,该设想用于战术和战略防御.

通过以上分析,可将气动热力学或高超声速流动的重要性简述为:(1) 它与超声速流动有本质上的区别;(2) 高超声速气动热力学将支配21世纪许多新型的、振奋人心的飞行器的设计.

1.2.3 高超声速飞行轨道和高度-速度图

设计和了解高超声速飞行器，还需要了解这些飞行器通过大气层时的飞行轨道和控制其飞行轨道的参数.本节概要地介绍有升力和无升力飞行器从空间进入大气层期间的飞行轨道.

飞行器进入地球大气层之前，其运动遵循天体力学原理，即由它本身的能量和重力所控制.但进入大气层之后，天体力学原理就不适用了，代之以质点在有心力场中的运动原理和气体动力学原理.把再入飞行器看作质点，且作平面运动，其速度为V，速度与当地水平线的夹角为θ(再入角)，如图1.12所示，作用于飞行器上的力有升力L、阻力D和重力$W(=mg)$，假定推力为零，即飞行器作高超声速滑翔运动.根据牛顿第二定律可得下列运动方程

沿飞行轨道：
$$W\sin\theta - D = m\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} \tag{1.2.2}$$

垂直于飞行轨道：
$$L - W\cos\theta = -m\frac{V^2}{R} \tag{1.2.3}$$

式中，R为飞行轨道的当地曲率半径.对绝大多数再入飞行器而言，再入角θ为小量(通常小于5°)，因此，可设$\sin\theta\approx 0$，$\cos\theta\approx 1$.

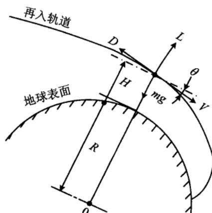


图1.12 再入轨道和坐标系

方程(1.2.2)中的阻力可用阻力系数C_D描述，即

$$D = \frac{1}{2}\rho V^2 S C_D$$

其中，ρ为自由流密度，S为参考面积.代入方程(1.2.2)，经整理后可得

$$-\frac{1}{g}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{W}{C_D S}\right)^{-1}\frac{\rho V^2}{2} \tag{1.2.4}$$

式中，$\frac{W}{C_D S}$ 称为弹道参数，该参数的改变将影响方程(1.2.4)的解，从而显著地改变再入飞行器的飞行轨道. 对无升力的纯弹道再入而言，在再入角 θ 给定的情况下，$\frac{W}{C_D S}$ 是控制飞行轨道的唯一参数.

方程(1.2.3)中的升力可用升力系数描述，即

$$L=\frac{1}{2}\rho V^2 S C_L$$

代入方程(1.2.3)，整理后可得

$$1-\frac{1}{g}\frac{V^2}{R}=\left(\frac{W}{C_L S}\right)^{-1}\frac{\rho V^2}{2} \tag{1.2.5}$$

式中，$\frac{W}{C_L S}$为升力参数，该参数通过影响方程(1.2.5)的解而显著地改变有升力的再入飞行器的飞行轨道. 由方程(1.2.4)和(1.2.5)可看出，飞行器从空间返回大气层的飞行轨道主要取决于$\frac{W}{C_D S}$和$\frac{W}{C_L S}$. 这样的飞行轨迹通常画成以高度和速度为坐标的曲线图，称为速度-高度图，如图1.13所示.

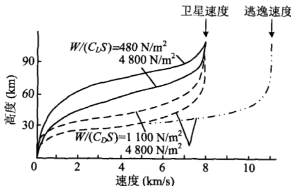


图1.13　速度-高度图上的再入飞行轨道

(实线为升力再入，虚线和点划线为弹道再入)

图1.13上画出了两类飞行轨道：(1) 升力再入轨道，主要由$\frac{W}{C_L S}$所控制；(2) 弹道再入轨道，主要由$\frac{W}{C_D S}$所控制. 再入飞行器分别以卫星速度(又称近地轨道速度或

第一宇宙速度，7.91 km/s）和逃逸速度（第二宇宙速度，11.18 km/s，如从月球返回）进入大气层. 图中，$\frac{W}{C_L S}=4\ 800\ \mathrm{N/m^2}$的升力再入曲线接近于航天飞机的返回轨道，而$\frac{W}{C_D S}=4\ 800\ \mathrm{N/m^2}$ 以逃逸速度再入的惯性曲线接近于 Apollo 的返回轨道. 速度-高度图通常还用来表明高超声速飞行的各种气动热力学区域.

飞行器在再入过程中很快达到平衡滑翔状态，这时重力与升力和离心力相平衡，即方程（1.2.3）或（1.2.5）自动满足，这样由式（1.2.4）或（1.2.5）可解出平衡滑翔弹道的飞行时间. 合并式（1.2.4）和（1.2.5），可得

$$\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}V}=\frac{C_L}{C_D}\frac{R}{V^2-gR} \tag{1.2.6}$$

令飞行器再入的初始速度为V_1，落地速度为V_2，飞行弹道曲率半径$R\approx R_D+H$，这里$R_D=6\ 370\ \mathrm{km}$为地球的平均半径，H为距地面高度，假定C_L和C_D在飞行过程中为常数，那么由方程（1.2.6）的积分，得出

$$t=\frac{C_L}{C_D}\frac{V_s}{g}\ln\left[\left(\frac{1-\bar{V}_2}{1+\bar{V}_2}\right)\left(\frac{1+\bar{V}_1}{1-\bar{V}_1}\right)\right] \tag{1.2.7}$$

式中

$$V_s=\sqrt{g(R_D+H)},\qquad g=g_0\left(\frac{R_D}{R_D+H}\right)^2$$

$$\bar{V}_1=\frac{V_1}{V_s},\qquad \bar{V}_2=\frac{V_2}{V_s}$$

式中，g_0为海平面上的重力加速度. 由式（1.2.7）可见，飞行器的再入时间主要取决于C_L/C_D，即升阻比.

1.2.4 高超声速飞行器为什么采用钝前缘

在1.2.2节中比较了超声速和高超声速飞行器的气动外形，两者的显著区别在于前缘形状，前者通常为尖前缘，目的是减小波阻，后者则为钝前缘，目的是防热.

高超声速飞行器在大气层中飞行时，将对周围的气体作相当大的阻力功，这种阻力功最终表现为热量. 下面用近似方法估算因黏性滞止传递给高超声速飞行器的热量. 单位时间传递给物体的热量可表示为

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=St\rho V\Delta hS \tag{1.2.8}$$

式中，Q为传给物体的热量；St（Stanton 数）为无量纲传热系数（见式（1.4.3））；Δh为焓差，其定义为

$$\Delta h = h_s - h_w \tag{1.2.9}$$

这里 $h_s = c_p T_\infty + \frac{1}{2}V^2$ 为滞止焓；c_p 为气体的定压比热，下标 ∞ 为来流条件；$h_w = \int_0^{T_w} c_p \mathrm{d}T$ 为空气在物面温度下的壁面焓. 考虑到 T_w 与 T_∞ 为同量级，因此，在高超声速条件下，式(1.2.9)可表示为

$$\Delta h \approx \frac{1}{2}V^2 \tag{1.2.10}$$

利用边界层理论的雷诺比拟关系，假定普朗特数 $Pr=1$（实际上接近于 1），那么，St 数与表面黏性摩擦系数 C_f 之间有如下关系

$$St = \frac{1}{2}C_f \tag{1.2.11}$$

联立式(1.2.4)、(1.2.8)、(1.2.10)和(1.2.11)可得

$$\mathrm{d}Q = -\frac{1}{2}\frac{C_f}{C_D}\mathrm{d}\left(\frac{W}{2g}V^2\right) \tag{1.2.12}$$

假定 C_f/C_D 与速度无关，并且 $V=0$ 时 $Q=0$，对式(1.2.12)进行积分，可得

$$Q_f = \frac{1}{2}\frac{C_f}{C_D}\left(\frac{1}{2}\frac{W}{g}V_1^2\right) \tag{1.2.13}$$

式中，Q_f 指物体动能耗尽时传给物体的热量，V_1 为初始速度. 比值 C_f/C_D 为物面摩擦系数与物体总阻力系数之比. 几种典型物体的 C_f/C_D 值列于表 1.1.

表 1.1　几种典型物体的 C_f/C_D 值

物　　体	C_f/C_D
圆　　球	0.10
流线形飞机	0.33
平　　板	1.00

式(1.2.13)表明，对高超声速飞行体而言，因黏性滞止所产生的向物体的传热量正比于物体的初始动能 $\left(\frac{1}{2}\frac{W}{g}V_1^2\right)$ 与比值(C_f/C_D)的乘积. 该乘积的一半传给了物体，另一半留在被加热的空气中.

表 1.2 是用式(1.2.13)计算的传热量随高超声速马赫数 M 的变化. 表中 $Q_f\frac{g}{W}$ 为向单位质量物体的传热量；$M=V_1/a$，在 10～80 km 高度上，空气的声速为 270～300 m/s，计算时统一取 $a=300$ m/s. 一些耐热材料的热容量列于表 1.3[6].

表 1.2 Q_f 随 M 数的变化

马赫数 M		5	10	15	20	25	30	35
$Q_f \dfrac{g}{W}\times 10^{-3}$ (kJ/kg)	$\dfrac{c_f}{C_D}=0.1$	0.056	0.225	0.506	0.900	1.406	2.025	2.756
	0.33	0.186	0.743	1.671	2.970	4.641	6.683	9.096
	1.0	0.563	2.250	5.063	9.000	14.06	20.25	27.56

表 1.3 部分耐热材料的热容量

材料	石墨	氧化铍	氧化镁	氧化硅	钛	钼	锆	钨
$Q_B\times 10^3$ (kJ/kg)	66.77	31.19	23.4	16.4	8.98	8.33	6.47	4.35

表 1.3 中的 Q_B 为材料从 312 K 至蒸发的总热容量. 通过对比表 1.2 和表 1.3 的参数可看出,传给高超声速流线形再入物体的总热量超过多数现有耐熔材料的热容量. 实际上任何材料在实际应用中都不可能达到最大的理论热容量 Q_B 值,这是因为具有有限热传导系数的材料不可能把吸收的热量在瞬间均布在材料中,大量的热聚集于物体表面附近,致使高超声速物体出现烧蚀现象.(在高温气流作用下,表面材料的熔化、燃烧和升华等现象,统称烧蚀.)显然,极其严重的气动加热是实现高超声速飞行的主要障碍.

如果期望避免向物体传入大量的热,可采取的办法主要有:(1) 选用球形或钝前缘,即减小 C_f/C_D 的值,从而显著地减小向高超声速物体的传热量(参看式(1.2.13)和表 1.2),这正是高超声速飞行器采用钝前缘的基本原因. 可是,根据气体动力学原理,采用钝头外形有其不利之处,如增大了压差阻力、产生很强的头激波等. 为此,高超声速飞行器设计者不得不在热防护系统和低阻外形这一对矛盾中根据飞行器的具体任务寻找折衷方案;(2) 采用升力飞行,增长再入时间(参看式(1.2.7)). 例如,一般无升力弹道弹头或人造卫星,再入时间仅 1 分多钟,而有升力的航天飞机为 15 分钟,两者的 Q_f 值类似,由于后者用较长的时间承受这一热量,也就是说单位时间内向物体的热流率大为减小,对防热有利;(3) 采用防热保护层. 例如,远程导弹或返回卫星头部采用主动烧蚀材料制成的防热帽;航天飞机非驻点区的外表面采用非烧蚀陶瓷防热瓦等. 显然,研究新型的碳-碳和陶瓷纤维复合材料,制成"永不脱落的防热瓦"是迎接高超声速飞行时代到来的先决条件之一.

1.3 高温气流中的输运机理

根据以上分析可知，气动热力学研究的流体介质是在高温下有化学反应的多组元混合气体. 为此，必须计及介质在高温下发生的物理化学变化及其输运特性. 应用流体力学基本方程求解高速或高温流动问题，首先必须确定这些方程中的输运系数. 本节将根据分子运动论揭示混合气体中的输运机理及其输运特性的计算方法. 关于介质的物理化学变化将在后两章中讨论.

1.3.1 气体分子运动论基础

这里仅讨论研究高温流动所必须的分子运动理论. 分子运动论集中研究分子的平动，并由此揭示气体分子的许多重要特性.

1. 碰撞频率和平均自由程

分子运动论从微观尺度上把气体看成是由非常小的单个分子组成的，这些分子在空间作随机运动. 作为一级近似，可将分子模型假想为无内部结构、完全弹性、没有吸力并且只有当碰撞时才有斥力的"弹子球"模型. 设气体分子的直径为 d，分子的平均速度为$\overline{C}$，那么两个分子中心之间的最小距离也是 d，见图 1.14. 这个距离可视为分子的影响半径，当另一个直径为 d 的分子的中心与该分子的距离为 d 时

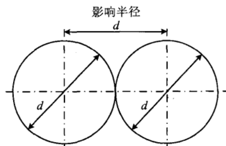


图 1.14 影响半径的说明

将与该分子碰撞. 某一分子在空间运动时，在 Δt 时间间隔内它将以其影响半径扫出一个圆柱体，体积为 $\pi d^2\overline{C}\Delta t$，如图 1.15 所示. 如果气体的粒子数密度为 n(单位

体积中的分子数)，那么，在 Δt 时间间隔内该分子将经历 $\theta'=n\pi d^2\overline{C}\Delta t$ 次碰撞，因此，单个分子的碰撞频率 $\theta=\theta'/\Delta t$ 为

$$\theta=n\pi d^2\overline{C} \tag{1.3.1}$$

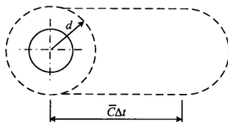


图 1.15　Δt 时间影响球扫出的体积

气体中一个分子在与其他分子碰撞前所走过的距离的平均值称为平均自由程，用 $\bar{l}$ 表示，其表达式为

$$\bar{l}=\overline{C}/\theta=\frac{1}{n\pi d^2} \tag{1.3.2}$$

以上是用刚球模型所作的简单分析. 用精确理论分析的结果与式(1.3.1)和(1.3.2)略有不同(参看文献[7]). 根据精确理论，化学组元 A 的单个分子与化学组元 B 的单个分子相互碰撞的频率为

$$\theta_{AB}=n_B\pi d^2\overline{C}_{AB}$$

其中，$\overline{C}_{AB}$ 为 A 和 B 分子的相对速度，可表示为

$$\overline{C}_{AB}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi M_{AB}^*}} \tag{1.3.3}$$

所以，分子 A 和 B 的碰撞频率 θ_{AB} 为

$$\theta_{AB}=n_B\pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8kT}{\pi M_{AB}^*}} \tag{1.3.4}$$

式中，M_{AB}^* 为约化分子量，其定义为

$$M_{AB}^*=\frac{M_AM_B}{M_A+M_B} \tag{1.3.5}$$

式中，M_A 和 M_B 分别为 A 和 B 的分子量. 对单一组元气体而言，碰撞频率为

$$\theta=\sqrt{2}n\pi d^2\overline{C}=\sqrt{2}n\pi d^2\sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \tag{1.3.6}$$

该结果与式(1.3.1)相差$\sqrt{2}$倍，这是因为精确解计及了分子间的相对速度. 单一组元气体的平均自由程为

$$\bar{l}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \tag{1.3.7}$$

以上方程中的 πd^2 称为碰撞截面，用 σ 表示，这是计算 θ 和 $\bar{l}$ 值所需要的量，通常可通过分子束散射实验获得 σ 值.

根据式(1.3.6)和(1.3.7)可揭示压力和温度对 θ 和 $\bar{l}$ 的影响. 例如，利用气体状态方程 $p=nkT$，代入式(1.3.6)和(1.3.7)可得

$$\theta \propto p/\sqrt{T} \tag{1.3.8}$$

$$\bar{l} \propto T/p \tag{1.3.9}$$

这两个表达式表明：高温和低压气体的基本特征是碰撞频率很小而平均自由程很大，这种趋势在讨论非平衡现象时是重要的.

2. 速度分布函数和平均速度

考虑一个由 N 个分子组成的系统，这些分子在系统中的分布不一定是均匀的. 现在查看其中的一个分子，它在物理空间的瞬时位置可用矢量 $\boldsymbol{r}$ 表示，如图1.16(a)所示，用笛卡尔坐标系，则对应于(x,y,z)点. 如果已知该分子的速度(又称为热速度)为 $\boldsymbol{C}$，那么该分子的速度在速度空间对应于(C_x,C_y,C_z)点，如图1.16(b)所示. 因此，这一 N 个分子的系统，在物理空间对应于如图1.16(a)所示的 N 个点阵，同时对应于速度空间如图1.16(b)所示的 N 个点阵.

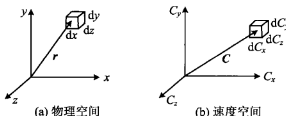


图1.16　物理和速度空间中体元的说明

在图1.16(a)中的 $\boldsymbol{r}$ 处取一个以该位置为中心的物理空间微元体 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$，同样，在图1.16(b)中的 $\boldsymbol{C}$ 处取一个以该位置为中心的速度空间微元体 $\mathrm{d}C_x\mathrm{d}C_y\mathrm{d}C_z$. 我们把 $\boldsymbol{r}$ 位置处单位物理空间体中，其速度为 $\boldsymbol{C}$ 位置处单位速度空间体中的分子数定义为系统的速度分布函数，用 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{C})$ 表示. 那么，在 $\boldsymbol{r}$ 位置处于 x 和 $x+\mathrm{d}x$，y 和 $y+\mathrm{d}y$，z 和 $z+\mathrm{d}z$ 之间的，其速度在 C_x 到 $C_x+\mathrm{d}C_x$，C_y 到 $C_y+\mathrm{d}C_y$ 和 C_z 到 $C_z+\mathrm{d}C_z$ 范围内的分子数(**速度分布函数**)为

$$f(x,y,z,C_x,C_y,C_z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}C_x\mathrm{d}C_y\mathrm{d}C_z$$

气体系统中的分子在空间作随机运动，并且相互间不断地碰撞，因此，分子的速

度(包括大小和方向)亦不停地变化. 对非平衡系统而言,分子在物理空间和速度空间上的分布是不均匀的,即在图 1.16(a)所示的微元体 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 中的分子数是 $\boldsymbol{r}$ 和 t 的函数,同时,在图 1.16(b)所示的微元体 $\mathrm{d}C_x\mathrm{d}C_y\mathrm{d}C_z$ 中的分子数也随时间而变.

在经典分子运动论中,速度分布函数是非常重要的概念,只要对全部物理和速度空间积分,就可得出系统的分子数 N,即

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(x,y,z,C_x,C_y,C_z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}C_x\mathrm{d}C_y\mathrm{d}C_z = N \quad (1.3.10)$$

现在,设 Q 为任一与分子特性有关的物理量,它是物理空间或者是物理与速度空间的函数,即 $Q=Q(x,y,z,C_x,C_y,C_z)$,该量的平均值 $\overline{Q}$ 可表示为

$$\overline{Q} = \frac{1}{N}\iiiint\!\!\iint Qf\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}C_x\mathrm{d}C_y\mathrm{d}C_z \quad (1.3.11)$$

如果气体系统处于平衡状态,那么,根据分子运动论,平衡气体中的分子在物理空间是均匀分布的,即系统的分子数密度 n 为常数,与位置无关. 这时,在速度空间 $\mathrm{d}C_x\mathrm{d}C_y\mathrm{d}C_z$ 微元体中,因分子碰撞所减少的数量等于其他分子碰撞所增加的数量,因此,在平衡情况下,f 仅为速度的函数,即 $f=f(C_x,C_y,C_z)$,这称之为**平衡速度分布或麦克斯韦尔分布**,并有

$$f(C_x,C_y,C_z)=N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m}{2kT}(C_x^2+C_y^2+C_z^2)\right] \quad (1.3.12)$$

在平衡系统中,f 是对称函数,即 $f(C_x,C_y,C_z)=f(-C_x,C_y,C_z)=f(C_x,-C_y,C_z)=\cdots$. 这样,在任一平衡系统中,分子速度的方向并不重要,重要的仅是速度的大小. 因此,可引入另一个平衡系统速度分布函数 $X(C)$. 图 1.17 表示这样的速度空间,在半径为 C 的球面上,所有分子的速度是相同的,现在考虑半径为 C 和半径为 $C+\mathrm{d}C$ 球面之间的空间,这里 $\mathrm{d}C$ 为速度增量. 该空间的体积为 $4\pi C^2\mathrm{d}C$. 因为,单位速度空间的分子数已由式(1.3.12)给出,所以,在 $4\pi C^2\mathrm{d}C$ 空间中的分子数为

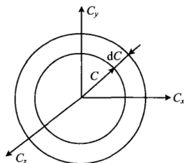


图 1.17 半径为 C 和 C+dC 的同心球面

$$4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}C^2\exp\left(-\frac{mC^2}{2kT}\right)\mathrm{d}C$$

这就是平衡系统中速度在 C 与 $C+\mathrm{d}C$ 区间的分子数,将该值除以 $\mathrm{d}C$,即为平衡系统的速度分布函数

$$X(C)=4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}C^2\mathrm{e}^{-[mC^2/(2kT)]} \quad (1.3.13)$$

该式用曲线示于图 1.18，由图 1.18 可以清楚地看出系统中全部分子的速度分布. 其中有 3 个特殊的速度：

(1) **最可几速度**　该速度对应于 $X(C)$ 的最大值. 对式(1.3.13)求极值，可得

$$C_{mp}=\sqrt{2RT} \tag{1.3.14}$$

(2) **平均速度**　这可由式(1.3.11)用 $Q=C$ 而得到，其结果为

$$\bar{C}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi}} \tag{1.3.15}$$

这正是前面讨论 θ 和 $\bar{l}$ 时所使用的速度.

(3) **均方根速度**　这可由式(1.3.11)用 $Q=\sqrt{C^2}$ 而得到，其结果为

$$\sqrt{C^2}=\sqrt{3RT} \tag{1.3.16}$$

这是分析完全气体状态方程时所使用的速度.

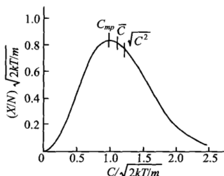


图 1.18　速度分布函数

式(1.3.14)～(1.3.16)给出的分子速度与气体的声速几乎相同. 量热完全气体的声速为 $a=\sqrt{\gamma RT}$，如果 $\gamma=1.4$，那么，$a\approx 0.91C_{mp}$. 因为声能是通过气体分子碰撞传递的，因此，声速的大小必定与分子本身的速度相关.

1.3.2　高温气体的输运特性和扩散质量流

阐明气体的输运特性是分子运动论的主要组成部分. 对高温化学反应黏性流体而言，气体中的动量输运、能量输运和质量输运都是重要的，这里将讨论化学反应混合气体的黏性系数、热传导系数和扩散系数的计算方法.

1. 输运现象的定义

在气体中分子输运现象的本质是分子和原子的随机运动，当粒子(分子或原

子)在空间从一个地方运动到另一个地方时,其自身携带了一定的动量、能量和质量,由此引起气体中粒子动量、能量和质量的传递,并分别产生黏性、热传导和扩散输运现象.

为了讨论粒子的动量、能量和质量输运,这里用图 1.19 加以说明,该图是二维空间(x,y)中的气体.由于随机运动有两个粒子越过了 $y=y_1$ 的水平线.令 F 表示粒子自身的某种物理特性,比如与粒子的动量、能量或质量有关的特性.再假定 F 是 y 的函数,如图 1.19 的右图所示.粒子 1 从上面越过 $y=y_1$ 线,令 Δy 是粒子在越过 y_1 线之前经过最后一次碰撞然后越过 y_1 线的平均距离;类似地,粒子 2 从下面越过 y_1 线,其 Δy 是粒子 2 经过最后一次碰撞后越过 y_1 线的平均距离.粒子越过 y_1 线时,粒子将携带自身的 F 值.粒子 1 的平均 F 值为 $F(y_1+\Delta y)$,粒子 2 的平均 F 值为 $F(y_1-\Delta y)$.根据分子运动论,有理由认为 Δy 就是粒子的平均自由程 $\bar{l}$,而粒子从两边通过 y_1 线的粒子通量(单位时间通过单位面积的粒子数)正比于 $n\bar{C}$.因此,F 通过 y_1 线的净通量 J 为

$$J=an\bar{C}[F(y_1-\bar{l})-F(y_1+\bar{l})] \tag{1.3.17}$$

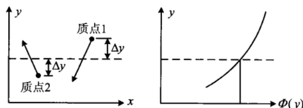


图 1.19 输运现象的模式

这里取向上的方向为正,a 为比例系数.用泰勒级数在 $y=y_1$ 处展开式(1.3.17)中的 F,有

$$F(y_1-\bar{l})=F(y_1)-\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}y}\bar{l}+\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}y^2}\frac{\bar{l}^2}{2}-\cdots$$

$$F(y_1+\bar{l})=F(y_1)+\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}y}\bar{l}+\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}y^2}\frac{\bar{l}^2}{2}+\cdots$$

代入式(1.3.17),忽略 $\bar{l}^2$ 项和更高阶项,可得

$$J=-2an\bar{C}\bar{l}\ \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}y} \tag{1.3.18}$$

这就是关于 F 的一般输运方程.

令 F 为粒子的平均动量.因为动量是矢量,这里仅考虑 x 方向的动量分量,即 $F=m\bar{C}_x$,其中,m 为粒子的质量,$\bar{C}_x$ 为 x 方向的平均速度,代入式(1.3.18),有

$$J_u = -2an\bar{C}lm\frac{\mathrm{d}\bar{C}_x}{\mathrm{d}y} \tag{1.3.19}$$

根据牛顿力学可知，流动中 x 方向的动量分量在 y 方向的通量为剪切应力，因此，式(1.3.19)变成 $J_u = -\tau_{xy}$，即

$$\tau_{xy} = 2an\bar{C}lm\frac{\mathrm{d}\bar{C}_x}{\mathrm{d}y} \tag{1.3.20}$$

根据黏性流体力学，当只有 y 向速度梯度时，有

$$\tau_{xy} = \mu\frac{\partial u}{\partial y} = \mu\frac{\partial \bar{C}_x}{\partial y} \tag{1.3.21}$$

式中，u 为流速的 x 向分量，μ 为黏性系数，在分子运动论中 $\bar{C}_x = u$. 比较式(1.3.20)和(1.3.21)，有

$$\mu = 2anm\bar{C}l \tag{1.3.22}$$

令 F 为粒子的平均动能，即 $F = \frac{1}{2}m\bar{C}^2 = \frac{3}{2}kT$. 那么，由式(1.3.18)可得越过 y_1 线的能量通量为

$$J_q = -3akn\bar{C}l\frac{\partial T}{\partial y} \tag{1.3.23}$$

根据经典传热理论，能量通量为

$$q = -\lambda\frac{\partial T}{\partial y} \tag{1.3.24}$$

式中，λ 为热传导系数，这里的 q 等于式(1.3.23)因分子运动引起的能量通量. 比较式(1.3.23)和(1.3.24)，有

$$\lambda = 3akn\bar{C}l \tag{1.3.25}$$

最后考虑分子的质量输运. 设气体是由 A 和 B 粒子组成的二组元混合物，其数密度分别为 n_A 和 n_B. 在式(1.3.18)中，令 J 为 A 粒子越过 y_1 线的通量，即单位时间通过 y_1 单位面积的 A 粒子数. 在式(1.3.18)中，n 为总粒子数密度，即 $n = n_A + n_B$. 越过 y_1 线的 F 量在这里是一个 A 粒子越过 y_1 线的几率，这个几率就是 A 粒子的摩尔比数 X_A(详见第 2 章). 这样，$F = X_A = n_A/n$，因此，式(1.3.18)可写成

$$J_a = -2a\bar{C}l\frac{\mathrm{d}n_A}{\mathrm{d}y} \tag{1.3.26}$$

基于宏观观点，粒子 A 在单位时间通过单位面积的通量 Γ_A 可表示为

$$\Gamma_A = -D_{AB}\frac{\mathrm{d}n_A}{\mathrm{d}y} \tag{1.3.27}$$

式中，D_{AB} 为 A 组元进入 B 组元的二元扩散系数. 比较式(1.3.26)和(1.3.27)，其中 $J_a = \Gamma_A$，因此有

$$D_{AB}=2a\bar{C}\bar{l} \tag{1.3.28}$$

以上结果表明，输运系数 μ，λ 和 D_{AB} 取决于 $\bar{C}$ 和 $\bar{l}$. 根据式(1.3.7)和(1.3.15)，式(1.3.22)、(1.3.25)和(1.3.28)可分别写成

$$\mu = K_\mu \frac{\sqrt{T}}{\sigma} \tag{1.3.29}$$

$$\lambda = K_\lambda \frac{\sqrt{T}}{\sigma} \tag{1.3.30}$$

$$D_{AB} = K_D \frac{\sqrt{T}}{n\sigma} \tag{1.3.31}$$

式中，K_μ，K_λ 和 K_D 为常数，$\sigma=\pi d^2$ 为碰撞截面. 这三个表达式表明，对单一组元气体而言，μ 和 λ 仅取决于 T，而 D_{AB} 取决于 T 和 n. 这些根据分子运动论最基本的图像所得到的结果，揭示了输运现象的定性与定量关系.

2. 输运系数

下面根据精确分子运动论给出输运系数的计算公式. 精确理论计及了分子的相对运动. 在分子间作用力的影响下，分子的运动随着与另一分子的距离 r 而变化. 常用的分子力场模型为伦纳德-琼斯作用势 φ_m，分子间的作用力 F_m 为

$$F_m=-\frac{\mathrm{d}\varphi_m}{\mathrm{d}r} \tag{1.3.32}$$

式中

$$\varphi_m(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12}-\left(\frac{d}{r}\right)^{6}\right] \tag{1.3.33}$$

式中，d 为分子的特征直径，ε 为分子间的最大吸引能，其他作用势模型见表 5.3.

对单一组元气体，黏性系数 μ 为

$$\mu=2.6693\times10^{-5}\frac{\sqrt{MT}}{d^2\Omega_\mu}\quad[\mathrm{g/(cm\cdot s)}] \tag{1.3.34}$$

对单原子气体，热传导系数为

$$\lambda=1.9891\times10^{-4}\frac{\sqrt{T/M}}{d^2\Omega_\lambda}\quad[\mathrm{cal/(cm\cdot s\cdot K)}] \tag{1.3.35}$$

对双原子或多原子气体，可借助于计及转动、振动和电子能的欧肯(Eucken)关系式计算 λ 值

$$\lambda=\mu\left(\frac{5}{2}c_{v平}+c_{v转}+c_{v振}+c_{v电子}\right) \tag{1.3.36}$$

式(1.3.34)和(1.3.35)中，d 的单位为Å，1 Å$=10^{-8}$ cm，M 为分子量，Ω_μ 和 Ω_λ 为

碰撞积分，它们是有效碰撞直径的函数. 表 1.4 给出了 Ω_μ 和 Ω_λ 值随 kT/ε 的变化. 对不同的气体，由伦纳德-琼斯势得到的 d 和 ε/k 值列于表 1.5. 这些结果与由简单模型得到的结果，即式(1.3.29)和(1.3.30)是类似的.

对组元 A 和组元 B 组成的二组元混合气体，组元 A 的质量通量表达式 $\boldsymbol{J}_A$ 可用费克定理(Fick's law)描述，即

$$\boldsymbol{J}_A = -\rho\mathscr{D}_{AB}\nabla Y_A \tag{1.3.37}$$

式中，$\mathscr{D}_{AB}$ 为二组元扩散系数，$Y_A=\dfrac{\rho_A}{\rho}$ 为 A 组元的质量比数. $\mathscr{D}_{AB}$ 的表达式为

表 1.4　低密度气体的输运特性函数

kT/ε 或 kT/ε_{AB}	$\Omega_\mu=\Omega_\lambda$	$\Omega_{d,AB}$	kT/ε 或 kT/ε_{AB}	$\Omega_\mu=\Omega_\lambda$	$\Omega_{d,AB}$
0.30	2.785	2.662	2.50	1.093	0.999 6
0.35	2.628	2.476	2.60	1.081	0.987 8
0.40	2.492	2.318	2.70	1.069	0.977 0
0.45	2.368	2.184	2.80	1.058	0.967 2
			2.90	1.048	0.957 6
0.50	2.257	2.066	3.00	1.039	0.949 0
0.55	2.156	1.966	3.10	1.030	0.940 6
0.60	2.065	1.877	3.20	1.022	0.932 8
0.65	1.982	1.798	3.30	1.014	0.925 6
0.70	1.908	1.729	3.40	1.007	0.918 6
0.75	1.841	1.667	3.50	0.999 9	0.912 0
0.80	1.780	1.612	3.60	0.993 2	0.905 8
0.85	1.725	1.562	3.70	0.987 0	0.899 8
0.90	1.675	1.517	3.80	0.981 1	0.894 2
0.95	1.629	1.476	3.90	0.975 5	0.888 8
1.00	1.587	1.439	4.00	0.970 0	0.883 6
1.05	1.549	1.406	4.10	0.964 9	0.878 8
1.10	1.514	1.375	4.20	0.960 0	0.874 0
1.15	1.482	1.346	4.30	0.955 3	0.869 4
1.20	1.452	1.320	4.40	0.950 7	0.865 2
1.25	1.424	1.296	4.50	0.946 4	0.861 0
1.30	1.399	1.273	4.60	0.942 2	0.856 8
1.35	1.375	1.253	4.70	0.938 2	0.853 0
1.40	1.353	1.233	4.80	0.934 3	0.849 2
1.45	1.333	1.215	4.90	0.930 5	0.845 6

续表

kT/ε 或 kT/ε_{AB}	$\Omega_\mu=\Omega_\lambda$	$\Omega_{d,AB}$	kT/ε 或 kT/ε_{AB}	$\Omega_\mu=\Omega_\lambda$	$\Omega_{d,AB}$
1.50	1.314	1.198	5.0	0.926 9	0.842 2
1.55	1.296	1.182	6.0	0.896 3	0.812 4
1.60	1.279	1.167	7.0	0.872 7	0.789 6
1.65	1.264	1.153	8.0	0.853 8	0.771 2
1.70	1.248	1.140	9.0	0.837 9	0.755 6
1.75	1.234	1.128	10.0	0.824 2	0.742 4
1.80	1.221	1.116	20.0	0.743 2	0.664 0
1.85	1.209	1.105	30.0	0.700 5	0.623 2
1.90	1.197	1.094	40.0	0.671 8	0.596 0
1.95	1.186	1.084	50.0	0.650 4	0.575 6
2.00	1.175	1.075	60.0	0.633 5	0.559 6
2.10	1.156	1.057	70.0	0.619 4	0.546 4
2.20	1.138	1.041	80.0	0.607 6	0.535 2
2.30	1.122	1.026	90.0	0.597 3	0.525 6
2.40	1.107	1.012	100.0	0.588 2	0.517 0

表 1.5 不同气体的伦纳德-琼斯参数

物质	分子量 M	伦纳德-琼斯参数	
		d (Å)	ε/k (K)
轻元素			
H_2	2.016	2.915	38.0
He	4.003	2.576	10.2
惰性气体			
Ne	20.183	2.789	35.7
Ar	39.944	3.418	124.0
Kr	83.80	3.498	225.0
Xe	131.3	4.055	229.0
多组元气体			
Air	28.97	3.617	97.0
N_2	28.02	3.681	91.5
O_2	32.00	3.433	113.0
O_3	48.00		

续表

物质	分子量 M	伦纳德-琼斯参数	
		d (Å)	ε/k (K)
CO	28.01	3.590	110.0
CO_2	44.01	3.996	190.0
NO	30.01	3.470	119.0
N_2O	44.02	3.879	220.0
SO_2	64.07	4.290	252.0
F_2	38.00	3.653	112.0
Cl_2	70.91	4.115	357.0
Br_2	159.83	4.268	520.0
I_2	252.82	4.982	550.0

$$\mathscr{D}_{AB} = 1.8583 \times 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}}{pd_{AB}^2\Omega_{d,AB}} \quad [\mathrm{cm^2/s}] \tag{1.3.38}$$

式中，T 的单位为 K，p 的单位为 atm，d_{AB} 为Å，d_{AB} 的近似值为 $d_{AB}=\frac{1}{2}(d_A+d_B)$，$\Omega_{d,AB}$ 值作为 kT/ε_{AB} 的函数列于表 1.4，其中，$\varepsilon_{AB}=\sqrt{\varepsilon_A\varepsilon_B}$. 如果用 $n=p/(kT)$ 代入式(1.3.31)，那么式(1.3.38)与简化模型的式(1.3.31)是相似的.

对多成分气体，如化学反应气体，其 μ 和 λ 值需要根据混合法则进行计算. 黏性系数的混合法则为

$$\mu = \sum_i \frac{X_i\mu_i}{\sum_j X_j\Phi_{ij}} \tag{1.3.39}$$

式中

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}}\left(1+\frac{M_i}{M_j}\right)^{-\frac{1}{2}}\left[1+\left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2 \tag{1.3.40}$$

在式(1.3.39)中，μ 为混合气体的黏性系数，μ_i 为由式(1.3.34)计算的 i 组元的黏性系数，M_i 为 i 组元的分子量，X_i 为 i 组元的摩尔比数，i 和 j 为代表各化学组元的数学下标.

热传导系数的混合法则与式(1.3.39)相同，即用 λ 代替式中的 μ，其中，λ_i 由式(1.3.35)获得.

对二组元气体，由式(1.3.38)和费克定理(1.3.37)足以描述扩散过程. 对二组

元以上的混合气体,必须使用多组元扩散系数 $\mathscr{D}_{im}$,它代表 i 组元在混合气体中的扩散特性. 多组元扩散系数 $\mathscr{D}_{im}$ 与二组元扩散系数 $\mathscr{D}_{ij}$ 的关系有如下近似表达式

$$\mathscr{D}_{im}=\frac{1+X_i}{\sum_j \frac{X_j}{\mathscr{D}_{ij}}} \tag{1.3.41}$$

在这种情况下,混合气体中 i 组元的扩散通量仍然用费克定理(1.3.37)计算,即

$$\boldsymbol{J}_{i\alpha}=-\rho\mathscr{D}_{im}\boldsymbol{\nabla} Y_i \tag{1.3.42}$$

对多数高温气体动力学问题,式(1.3.42)是有效的.

3. 扩散速度和扩散质量流

这里用微观观点进一步讨论混合气体中的扩散现象. 在高温混合气体流场中,用控制面切取一块控制体. 假定控制体中 i 组元的质量比数 Y_i 存在梯度,Y_i 的变化如图 1.20(a)所示. 如果控制体不运动,控制体中某一点处的梯度 $\boldsymbol{\nabla} Y_i$ 示于图 1.20(b),那么,在该梯度的作用下,i 组元将朝着与 $\boldsymbol{\nabla} Y_i$ 相反的方向作质量扩散运动,其运动速度定义为 i 组元在该位置的扩散速度,用 $\overline{\boldsymbol{C}}_{i\alpha}$ 表示,对应的 i 组元的质量通量为 $\rho_i\overline{\boldsymbol{C}}_{i\alpha}$. 根据费克定理,有

$$\boldsymbol{J}_{i\alpha}\equiv\rho_i\overline{\boldsymbol{C}}_{i\alpha}=-\rho\mathscr{D}_{im}\boldsymbol{\nabla} Y_i \tag{1.3.43}$$

现在假定控制体自身以速度 v_α 运动(见图 1.20(c)),在这种情况下,i 组元质量运动的绝对速度为 $v_{i\alpha}$,并有

$$v_{i\alpha}=v_\alpha+\overline{\boldsymbol{C}}_{i\alpha} \tag{1.3.44}$$

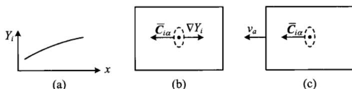


图 1.20　扩散速度的说明

在气体动力学中,流场中某一位置的流动速度就是式(1.3.44)中的 v_α. 对混合气体,流动速度是所有 $v_{i\alpha}$ 的质量平均速度,即

$$v_\alpha=\frac{1}{\rho}\sum_i\rho_i v_{i\alpha}=\sum_i Y_i v_{i\alpha} \tag{1.3.45}$$

因此,式(1.3.44)可叙述为 i 组元的质量运动等于混合气体的流动速度与 i 组元的扩散速度之和. 将式(1.3.44)乘以 Y_i,并对全部组元求和,则有

$$\sum_i Y_i v_{i\alpha}=v_\alpha\sum_i Y_i+\sum_i Y_i\overline{\boldsymbol{C}}_{i\alpha} \tag{1.3.46}$$

考虑到 $\sum Y_i = 1$，再将式(1.3.45)代入式(1.3.46)，最后得到如下重要结果：

$$\sum_i Y_i \bar{\boldsymbol{C}}_{i\alpha} = \frac{1}{\rho}\sum_i \rho_i \bar{\boldsymbol{C}}_{i\alpha} = 0$$

或

$$\sum_i \boldsymbol{J}_{i\alpha} = \sum_i \rho_i \bar{\boldsymbol{C}}_{i\alpha} = 0 \tag{1.3.47}$$

这就是说：混合气体中所有组元的扩散质量通量之和为零.

还应说明的是：i 组元在混合气体中的质量扩散现象除了取决于浓度梯度 ∇Y_i 之外，还会受到当地压力梯度 ∇p 和温度梯度 ∇T 的影响. 其中，∇p 引起的压力质量扩散是极其微小的，在气体动力学问题中通常可忽略不计；至于 ∇T 引起的热质量扩散在温度梯度很大的区域会产生较为明显的影响，这一现象称之为苏瑞(Sorret)效应. 产生这一现象的原因在于分子的平均动能 $\varepsilon_{平} = \frac{1}{2} m_i \bar{C}_i^2 = \frac{3}{2} kT$. 在某一温度下，混合气体中轻粒子($m_i$ 小)的平均分子速度比重粒子大，那么，在温度梯度的作用下，轻粒子向温度减小方向的扩散将比重粒子快. 由于热质量扩散引起的 i 组元的质量通量可表示为

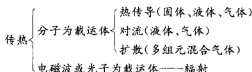
$$\boldsymbol{J}_i^T = -D_i^T \nabla \ln T \tag{1.3.48}$$

式中，D_i^T 称为热扩散系数. 在高温气体动力学中，热扩散与浓度梯度引起的扩散相比通常可忽略. 有关扩散质量流的其他计算方法，将在第 5 章中讨论.

以上根据分子运动论讨论了高温化学反应气体的输运现象和输运系数的计算方法. 应注意的是：输运系数的理论值取决于所选用的分子作用势模型，采用不同的模型会得到不同的计算结果. 另外，高温气体输运特性的实验测量比较困难，并且实验误差大，因此，具体应用时应尽量查找新的、较准确的输运系数资料.

1.4　传热的形式

传热的形式一般分为 4 种：热传导、对流、扩散和辐射. 传热现象的本质是由于温度差引起的热能从温度高的地方转移到温度低的地方. 热传导、对流和扩散传热虽然有区别，但机理相似，都是以分子作为热的载运体，因此可以把传热的形式作如下区分：



1.4.1 热传导

热传导是最常见的热能传递现象. 固体的传热是由于原子的振动和电子移动,液体和气体的热传导是分子运动的能量转移,分子的动能从高速运动的分子(温度也高)通过碰撞传递给低速运动的分子. 热传导的能量通量由熟知的傅立叶公式表示

$$\boldsymbol{q}_\lambda = -\lambda \nabla T \tag{1.4.1}$$

对单一组元气体,热传导系数 λ 由式(1.3.35)或(1.3.36)给出;对混合气体,λ 由式(1.3.39)给出(将式中的 μ 和 μ_i 分别用 λ 和 λ_i 代替).

1.4.2 对流传热

对流传热是运动流体中因质点移动所引起的能量交换. 在这种情况下,质点的移动方向不一定沿着温度下降的方向. 边界层传热是对流传热的重要实例. 在工程应用中用经验公式来描述这种传热,即所谓牛顿冷却公式

$$q_w = \alpha \Delta T = \alpha_h \Delta h \tag{1.4.2}$$

式中,α 和 α_h 分别表示用温度差或焓差表示的传热系数. 这个公式并不反映任何传热的基本规律,只是给出对流传热系数的定义. 式(1.4.2)中对温度差或焓差也没有明确规定. 在边界层理论中,它通常表示外缘温度与恢复温度之差. 热边界层传热分析中应用较多的还有两个无量纲传热系数:一个是斯坦顿(Stanton)数 St

$$St = \frac{q_w}{\rho_1 u_1 c_p \Delta T} = \frac{q_w}{\rho_1 u_1 \Delta h} \tag{1.4.3}$$

式中,下标 1 表示参考条件,可适当地选择. 如果在物体表面附近取一个很小的流管,那么,式(1.4.3)中的分母代表流过单位截面上的气体焓,而分子则为从管壁传走的热量. 因此,斯坦顿数是壁面传热量与气流总热量之比. 另一个是努赛尔(Nusselt)数 Nu

$$Nu = \frac{q_w L}{\lambda \Delta T} = \frac{q_w c_p L}{\lambda \Delta h} \tag{1.4.4}$$

式中,L 为特征长度. 这两个系数之间的关系为

$$Nu = St \cdot Pr \cdot Re \tag{1.4.5}$$

式中，Pr 为普朗特数；Re 为雷诺数，即

$$Re=\frac{\rho_1 u_1 L}{\mu}$$

1.4.3　扩散传热

在第1.3节中讨论了高温多组元化学反应气体的扩散现象，当 i 组元从一个位置扩散到另一位置时，不仅携带着自身的能量，还参与当地的化学反应，这表明质量扩散流动必伴有热能的转移，由此形成能量输运的又一种形式，称之为扩散传热. 化学反应混合气体 i 组元的焓 h_i 包括热焓和化学焓(或生成焓)，即

$$h_i=\int_{T_0}^{T} c_{pi}\,\mathrm{d}T+h_i^0 \tag{1.4.6}$$

式中，T_0 为标准温度，通常取 $T_0=0$ K 或 298.16 K，h_i^0 为化学焓，如氧原子的化学焓为

$$h_O^0=15110+1.300T \quad (\mathrm{kJ/kg})$$

混合气体的焓为

$$h=\sum_i Y_i h_i \tag{1.4.7}$$

根据式(1.3.43)，混合气体中某一位置处的质量通量为 $\rho_i \overline{C}_{i\alpha}$，相应地，$i$ 组元在该处因质量扩散引起的能量通量为 $\rho_i \overline{C}_{i\alpha} h_i$，那么所有组元在该位置由扩散所引起的扩散能量通量 q_D 为

$$q_D=\sum_i \rho_i \overline{C}_{i\alpha} h_i \tag{1.4.8}$$

或

$$q_D=-\rho\sum_i \mathscr{D}_{im} h_i \nabla Y_i \tag{1.4.9}$$

1.4.4　辐射传热

辐射传热与上述热传导、对流和扩散传热在机理上有显著区别. 热传导、对流和扩散传热以分子为载体，是通过介质实现的能量转移. 热辐射以电磁波或光子为载体，光子的运动或电磁波的传播并不依赖于介质的存在与否，即不仅可在介质中转移，也可在真空中进行. 事实上，介质的存在会阻碍辐射热的传递，辐射传热在真空中最有效. 另外，热传导的热通量与温度梯度或温度差成正比，与温度的绝对值无关. 辐射热通量 q_R 却与绝对温度的4次方成正比. 在一般气体动力学问题中，由于温度较低，无须考虑热辐射的影响，但在气动热力学中，辐射传热变得重要了，在

某些情况是不可忽略的. 关于辐射传热的讨论见第 7 章.

1.4.5 总热传导系数

考虑一个静止的、有温度和浓度梯度的高温化学反应气体系统,其中某一位置处的总能量通量为

$$q = q_\lambda + q_D + q_R = -\lambda \nabla T + \sum_i \rho_i \overline{C}_{ia} h_i + q_R \tag{1.4.10}$$

该式中没有包括对流传热,因为考虑的是静止气体,因此,这里的 q 是由输运现象和辐射产生的. 在某些高温流动问题中要用到总热传导系数的概念. 例如,在高温边界层流动中,沿垂直于物面的方向(y 向)存在温度和质量浓度梯度,在不计辐射传热的情况下,根据式(1.4.10)得到的 y 向能量通量为

$$q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_i \rho_i \overline{C}_{iy} h_i \tag{1.4.11}$$

式中,$\overline{C}_{iy}$ 是 i 组元在 y 向的扩散速度分量. 由式(1.3.42)有

$$\rho_i \overline{C}_{iy} = -\rho \mathscr{D}_{im} \frac{\partial Y_i}{\partial y} \tag{1.4.12}$$

代入式(1.4.11),可得

$$q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} - \rho \sum_i \mathscr{D}_{im} h_i \frac{\partial Y_i}{\partial y} \tag{1.4.13}$$

假定气体处于当地化学平衡,则有 $Y_i = f(p, T)$,Y_i 的全微分为

$$\mathrm{d}Y_i = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Y_i}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{1.4.14}$$

在边界层中 p 沿 y 方向为常数,所以式(1.4.14)变成

$$\frac{\partial Y_i}{\partial y} = \frac{\partial Y_i}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial y} \tag{1.4.15}$$

将该式代入式(1.4.13),有

$$q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} - \rho \left(\sum_i \mathscr{D}_{im} h_i \frac{\partial Y_i}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial y}$$

或

$$q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} - \lambda_D \frac{\partial T}{\partial y} = -\lambda_T \frac{\partial T}{\partial y} \tag{1.4.16}$$

式中 λ 为熟知的热传导系数;λ_D 称为反应热传导系数,是由扩散产生的,并有

$$\lambda_D = \rho \sum_i \mathscr{D}_{im} h_i \frac{\partial Y_i}{\partial T} \tag{1.4.17}$$

式(1.4.16)中的 λ_T 称为总热传导系数,其定义为

$$\lambda_T = \lambda + \rho \sum_i \mathscr{D}_{im} h_i \frac{\partial Y_i}{\partial T} \tag{1.4.18}$$

用 λ_T 定义的普朗特数称为“平衡”普朗特数 Pr^*. 这是因为对平衡化学反应气体而言，$h=h(T,p)$，h 的全微分为

$$dh=\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \tag{1.4.19}$$

假定 p 沿 y 方向为常数，并注意到 $(\partial h/\partial T)_p=c_p$，那么，由式(1.4.19)可得

$$\frac{\partial T}{\partial y}=\frac{1}{c_p}\frac{\partial h}{\partial y} \tag{1.4.20}$$

根据式(1.4.16)和(1.4.20)，有

$$q_y=-\lambda_T \frac{\partial T}{\partial y}=-\frac{\lambda_T}{c_p}\frac{\partial h}{\partial y}=-\frac{\mu}{Pr^*}\frac{\partial h}{\partial y} \tag{1.4.21}$$

式中，Pr^* 就是用 λ_T 定义的平衡普朗特数，并有

$$Pr^*=\frac{\mu c_p}{\lambda_T} \tag{1.4.22}$$

应注意的是，总热传导系数和平衡普朗特数的概念仅适用于这样的流动：(1) 流动处于当地化学平衡；(2) 沿某一方向计算热通量时，该方向的压力为常数. 虽然 λ_T 和 Pr^* 的概念有很大的局限性，然而，它适用于大量的化学反应边界层问题，并且已有人对高温空气的 λ_T 值和 Pr^* 值作了具体计算，有现成的数表供实际应用.

1.5　高温空气的输运特性

许多流体力学工作者计算了高温化学平衡空气的输运系数[9]. 有关黏性系数、总热传导系数和平衡普朗特数的计算结果分别示于图 1.21～图 1.23.

图 1.21 是 μ/μ_0 值随 T 和 p 的变化曲线. 其中，μ_0 为参考值，μ_0 随 T 的变化有如下近似关系

$$\mu_0=1.462\times10^{-5}\frac{T^{1/2}}{1+112/T}\quad[\mathrm{g/(cm\cdot s)}] \tag{1.5.1}$$

该式称作萨瑟兰(Sutherland)公式，μ_0 为标准条件下无化学反应空气的黏性系数. 图 1.21 中，μ/μ_0 值对 1 的偏离反映了高温化学反应的影响，特别是当 $T>8\,000$ K

时，由于电离的出现，使 μ/μ_0 值产生强烈的变化，这表明自由电子对输运特性有重大影响.

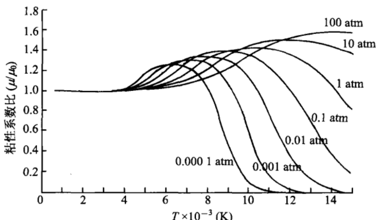


图 1.21 高温平衡空气的黏性系数[9]

图 1.22 为 λ_T/λ_0 值随 T 和 p 的变化. 其中，λ_0 为参考值，其表达式为

$$\lambda_0=1.364\mu_0 \quad [\mathrm{J/(cm\cdot s\cdot K)}] \tag{1.5.2}$$

与扩散有关的反应热传导系数 λ_D 是造成 λ_T/λ_0 值发生变化的主要原因，可见扩散对化学反应气体的能量输运起着相当大的作用.

图 1.23 是由式(1.4.22)定义的平衡普朗特数在不同压力值下随温度的变化曲线. 由图 1.22 和图 1.23 的比较可以看出，Pr^* 随 T 的变化比 λ_T 随 T 的变化要平和得多，这是因为 λ_T 和 c_p 随 T 的变化趋势相类似，以至于相互抵消了. 在离解范围内，Pr^* 值在 0.6～0.8 之间.

对高温气体而言，还有一个重要的输运特性，即电子热传导系数. 这一特性在分析有电磁场出现的流动问题时是重要的. 不过，这些内容属于电磁流体力学的研究领域，已超出了气动热力学的研究范围.

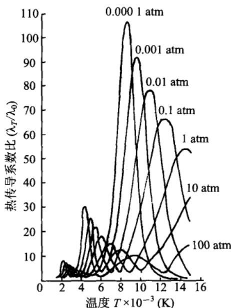


图 1.22　高温平衡空气的总热传导系数[9]

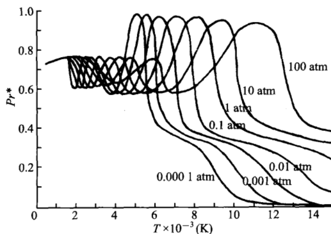


图 1.23　高温平衡空气的普朗特数[9]

第2章　高温气体的热力学和化学热力学特性

2.1　引　　言

本章讨论流体的高温效应，它直接与高超声速流动有关. 因为在任何高速流动中必然存在高温区，而高温流体的物理-化学过程足以强烈地影响流动特性.

高温气体、特别是高温空气的热力学和化学热力学理论，是气动热力学的主要基础理论. 本章内容不限于高超声速流动，它们适用于物理-化学过程起重要作用的所有高温流动问题，包括无黏或有黏高温流动问题、燃烧和高能激光等.

2.2　高温气体的热力学特性

2.2.1　真实气体与完全气体

我们知道空气是由分子组成的，这些分子处于无规则运动之中，并不停地与邻近的分子碰撞. 选定其中的一个分子，通过观察可以发现，该分子的周围存在一个力场，这个力场是由分子内的电子与原子核的电磁作用产生的. 一般讲，该力场的范围大于分子的直径，并可以使邻近的分子感受到. 反之，该分子也可感受到邻近分子力场的作用. 这样的力场称为分子相互作用势. 图 2.1 是单个粒子产生的分子

之间力场的示意图. 其中分子之间的作用力 F 是粒子间距离 r 的函数. 当距离很小时,有很强的斥力,使它们彼此分开;随着距离增加,作用力迅速减小;距离进一步增加,则变成很弱的吸引力;当距离大于分子直径的 10 倍时,分子间的作用力可忽略不计. 由于分子不停地运动,这种运动确定了系统的宏观热力学性质. 显然,分子之间的作用势将直接影响气体的宏观特性. 基于以上叙述,可将气体分为

真实气体——必须计及分子之间作用力的气体.

完全气体——可忽略分子之间作用力的气体.

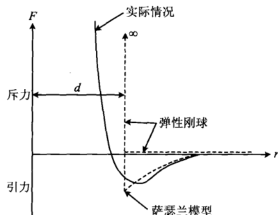


图 2.1 分子间作用力 F 与分子间距离 r 的关系

对大多数空气动力学问题,采用完全气体的假定是合理的. 这是因为在标准条件($p=1$ atm, $T=273.16$ K)下,空气分子的平均自由程 $\bar{l}=6.13\times10^{-8}$ m,而空气分子的平均直径 $d=3.7\times10^{-10}$ m,显然 $\bar{l}\gg d$. 一个分子在遇到另一个分子之前要运动相当长的距离,因此,在一般情况下,可以将空气视为完全气体. 仅在压力很高(约 1 000 atm)并且温度极低(约 30 K)的情况下,才须考虑真实气体效应. 完全气体和真实气体的偏差与 p/T^3 成比例.

2.2.2 完全气体状态方程

1. 系统的完全气体状态方程

考虑如图 2.2 所示的热力学系统,用封闭界面将系统与外界隔开. 该系统的气体参数可做如下描述:

(1) **系统的外延量**(又称广含量) 外延量与系统中存在物质的数量有关,具有可加性. 图 2.2 所示系统的基本外延量列于表 2.1.

表 2.1 中的粒子数或分子数是没有量纲的量，因此，也没有相应的单位.

表 2.1　系统的外延量

名　称	符　号	单　位
系统的体积	V	m^3
系统的粒子数	$N=N_A\cdot\mathscr{N}$	
系统的总质量	$\mathscr{M}$	kg
系统的总摩尔数	$\mathscr{N}=\mathscr{M}/M$	mol（或克分子数）

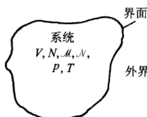


图 2.2　热力学系统

（2）**系统的强度量**（又称内含量）　强度量与系统中存在物质的总量无关，不具可加性. 除了基本强度量 p 和 T 之外，一般可由两个外延量的比值获得相应的强度量. 图 2.2 所示系统的强度量列于表 2.2. 表 2.2中，m 为粒子的质量，单位摩尔质量在数值上与系统中物质的分子量相同. 例如，氧气分子的分子量为 32，单位摩尔（即 1 kg · mol）氧气的质量为 32 kg. 另外，表 2.1 和表 2.2 中 N_A 为阿伏伽德罗常数，其数值见表 2.3.

表 2.2　强度量及其定义

名称和定义	符　号	单　位
压　力	p	Pa
温　度	T	K
数密度（单位体积的粒子数）	$n=N/V$	（粒子数）$/m^3$
质量密度（单位体积的质量）	$\rho=\mathscr{M}/V=nm$	kg/m^3
比容（单位质量的体积）	$v=V/\mathscr{M}=1/\rho$	m^3/kg
摩尔密度（单位体积的摩尔数）	$\alpha=\mathscr{N}/V$	mol/m^3
摩尔体积（单位摩尔的体积）	$\mathscr{V}=V/\mathscr{N}=1/\alpha$	m^3/mol
摩尔质量（单位摩尔的质量）	$M=\mathscr{M}/\mathscr{N}=N_A\cdot m$	kg/mol
摩尔-质量比数（单位质量的摩尔数）	$\eta=\mathscr{N}/\mathscr{M}=1/M$	mol/kg

（3）**气体常数**　气体常数是构成气体状态方程的重要物理量. 这里将气体常数及其数值列于表 2.3.

表 2.3　气体常数

名　称	符号与定义	数值和单位
阿伏伽德罗(Avogadro)常数	N_A	$6.022\,52\times10^{23}$/mol
玻尔兹曼(Boltzmann)常数	k	$1.380\,54\times10^{-23}$J/K
通用气体常数	$\hat{R}=N_Ak$	8.314 34 J/(mol·K)
特定气体常数	$R=\hat{R}/M=k/m$	J/(kg·K)

表中,N_A 为单位摩尔的粒子数,k 为统计热力学或分子运动论中常用的一个粒子或分子的气体常数,$\hat{R}$ 为化学热力学研究中常用的单位摩尔的气体常数,这三个量为物理常数,对所有的气体都是适用的,所以又称普适常数. 而 R 是气体动力学中常用的单位质量的气体常数,不同的气体有不同的质量,因此,R 值也各不相同. 在标准条件下,空气的特定气体常数 $R=287$ [J/(kg·K)].

(4) **完全气体状态方程**　图 2.2 所示系统的热力学状态由表 2.1 和表 2.2 所列的状态参数所确定,这些状态参数并不是彼此独立的,系统中一个状态参数发生变化,其他参数将会随之变化. 描述状态参数之间变化关系的表达式称为**状态方程**. 完全气体状态方程可利用统计力学或分子运动论通过热力学第一定律导出,这将在下一章中叙述. 然而,在经典宏观热力学中只能通过实验获得. 经典宏观热力学给出的**完全气体状态方程**(又称克拉珀龙方程)[1]为

$$pV=\mathscr{M}RT \tag{2.2.1}$$

该方程不考虑分子间的作用力和分子本身的体积. 完全气体状态方程的其他形式有:

在经典热力学中常用的

$$pv=RT \tag{2.2.2}$$

$$p=\rho RT=\rho\frac{\hat{R}}{M}T \tag{2.2.3}$$

在化学热力学中常用的

$$pV=\mathscr{N}\hat{R}T \tag{2.2.4}$$

$$p\mathscr{V}=\hat{R}T \tag{2.2.5}$$

$$p=\alpha\hat{R}T \tag{2.2.6}$$

$$pv=\eta\hat{R}T \tag{2.2.7}$$

在统计热力中常用的

$$pV = NkT \tag{2.2.8}$$

$$p = nkT \tag{2.2.9}$$

以上 9 种形式的状态方程，其含义完全相同，只是使用了不同的状态变量. 这些方程对单一化学组元的完全气体是适用的，对有或没有化学反应的多组元完全气体混合物也是适用的. 其中，式(2.2.1)和(2.2.3)是气体动力学中常用的典型状态方程.

2. 化学组元的完全气体状态方程

考虑图 2.3(a)所示的体积为 V 的系统，它是由 n 种化学组元组成的混合气体，每一种组元在系统中的粒子数分别为 $N_1, N_2, \cdots, N_i, \cdots, N_n$，任一组元的总质量为 $\mathscr{M}_i$、分子量为 $m_i = \mathscr{M}_i / N_i$、摩尔数为 $\mathscr{N}_i = \mathscr{M}_i / M_i$，这里 M_i 为 i 组元的摩尔质量.

现在考虑系统中的某一种组元，比如 i 组元. 假定由 i 组元单独占据该体积，并保持 T 不变(见图 2.3(b))，在这种情况下，系统的压力 p_i 称为 i 组元的分压. 根据道尔顿(Dalton)分压定律，对完全气体混合物而言，图 2.3(a)所示体系的压力 p 为各组元分压 p_i 之和，即

$$p = \sum_i p_i, \quad i = 1, 2, \cdots, n \tag{2.2.10}$$

每一化学组元也遵循完全气体状态方程，也有与方程(2.2.1)～(2.2.9)相类似的表达式，它们分别为

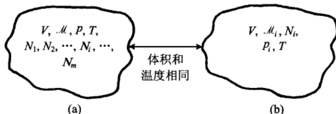


图 2.3　分压的说明

$$p_i V = \mathscr{M}_i R_i T \tag{2.2.11}$$

$$p_i v_i = R_i T \tag{2.2.12}$$

$$p_i = \rho_i R_i T = \rho_i \frac{\hat{R}}{M_i} T \tag{2.2.13}$$

$$p_i V = \mathscr{N}_i \hat{R} T \tag{2.2.14}$$

$$p_i \mathscr{V}_i = \hat{R} T \tag{2.2.15}$$

$$p_i=\alpha_i\hat{R}T \tag{2.2.16}$$

$$p_i v=\eta_i\hat{R}T \tag{2.2.17}$$

$$p_i V=N_i kT \tag{2.2.18}$$

$$p_i=n_i kT \tag{2.2.19}$$

在以后叙述高温化学反应气体时，上述不同形式的状态方程和有关术语将经常用到.

2.2.3　混合气体的成分

研究高温化学反应流动，需要知道或求解反应气体混合物的成分，为此，要用一些术语来表示某一组元在混合物中占多少量，常用的表达混合气体成分的术语有：

1) 组元的分压 p_i；

2) 组元的摩尔密度$\alpha_i=\mathcal{N}_i/V$，其定义为单位体积中 i 组元的摩尔数；

3) 组元的摩尔-质量比数 $\eta_i=\mathcal{N}_i/\mathcal{M}$，其定义是单位质量混合气体中 i 组元的摩尔数. 显然，混合气体的摩尔质量比数 $\eta=\sum\eta_i$；

4) 摩尔比数 $X_i=\mathcal{N}_i/\mathcal{N}$，其定义为系统中 i 组元的摩尔数与总摩尔数的比值，或者叙述为单位摩尔混合气体中 i 组元的摩尔数. X_i 是无量纲量；

5) 质量比数 $Y_i=\rho_i/\rho=\mathcal{M}_i/\mathcal{M}$，其定义为单位质量混合气体中 i 组元所占的质量. Y_i 也是无量纲量.

上述 5 个量 p_i，α_i，η_i，X_i 和 Y_i 均为强度量. 这 5 个不同形式的量，其含义是相同的，均可表示混合气体的成分，只要已知或求得其中任意一种量，比如已知混合气体系统中全部组元的 Y_i 值，那么，该系统的成分是唯一确定的. 对气动热力学问题而言，基于单位质量的变量特别有用. 在以后的讨论中，最感兴趣的量是质量比数 Y_i 和摩尔-质量比数 η_i，其中 η_i的单位为 mol/kg.

利用方程(2.2.1)～(2.2.19)和表 2.1～表 2.3，可以对上述 5 种混合气体的成分参数之间进行互相换算，其换算关系列于表2.4. 例如，将式(2.2.14)除以式(2.2.4)可直接获得分压与摩尔比数之间的换算关系，即

$$X_i=p_i/p \tag{2.2.20}$$

式中，$p=\sum p_i$ 为混合气体的压力. 该式表明混合气体中某一组元的摩尔比数同时又是该组元的分压与系统压力的比数.

根据 X_i 和 Y_i 的定义，有下面两个和式

$$\sum_i X_i = 1 \quad 和 \quad \sum_i Y_i = 1 \tag{2.2.21}$$

另外，还有两个重要的关系式. 一个是 R 和 R_i 的关系. R 为混合气体的特定气体常数，R_i 为 i 组元的特定气体常数. 根据式(2.2.3)、(2.2.10)和(2.2.12)，有

$$\rho RT = \sum_i \rho_i R_i T$$

或

$$R = \sum_i Y_i R_i \tag{2.2.22}$$

可见，化学反应混合气体的特定气体常数可通过各组元的质量比数乘以该组元的特定气体常数，再求和获得.

表 2.4 混合气体组元成分参数及其换算关系

名　　称	符号和定义	单位	换算关系
组元的数密度 组元的摩尔密度 组元的质量密度	$n_i = N_i/V$ $\alpha_i = \mathcal{N}_i/V$ $\rho_i = \mathcal{M}_i/V$	(粒子数)/m^3 mol/m^3 kg/m^3	$\rho_i = M_i\alpha_i = \dfrac{M_i}{N_A}n_i$
组元的粒子比数 组元的摩尔比数 组元的质量比数	$X_i = \dfrac{n_i}{n} = \dfrac{\alpha_i}{\alpha} = \dfrac{\mathcal{N}_i}{\mathcal{N}} = \dfrac{N_i}{N}$ $Y_i = \dfrac{\rho_i}{\rho} = \dfrac{\mathcal{M}_i}{\mathcal{M}}$	无量纲	$X_i = p_i/p$ $Y_i = \dfrac{M_i}{\overline{M}}X_i$
组元的摩尔-质量比数	$\eta_i = \mathcal{N}_i/\mathcal{M}$	mol/kg	$\eta_i = \alpha_i/\rho_i = Y_i/M_i$
组元的分压	$p_i = \rho_i R_i T$	Pa	$\rho_i R_i = n_i k = \alpha_i \hat{R}$

另一个重要关系是混合气体平均摩尔质量(或平均分子量)$\overline{M}$的表达式，这是高温反应气体的重要参数. 将混合气体的特定气体常数定义为通用气体常数与混合气体平均摩尔质量之比，即$R=\hat{R}/\overline{M}$，考虑到式(2.2.22)中的 $R_i=\hat{R}/M_i$，这样，由式(2.2.22)可直接解得

$$\overline{M} = \left(\sum_i Y_i/M_i\right)^{-1} \tag{2.2.23}$$

该式表明利用质量比数 Y_i 可计算出混合气体的平均摩尔质量. 计算$\overline{M}$值的另一个替代关系式是利用摩尔比数 X_i，通过简单求和可得

$$\overline{M} = \sum_i X_i M_i \tag{2.2.24}$$

利用平均摩尔质量，混合气体的状态方程可写成

$$p=\rho\frac{\hat{R}}{\overline{M}}T \tag{2.2.25}$$

将式(2.2.14)除以式(2.2.25)，可直接获得分压与质量比数之间的换算关系，即

$$Y_i=\frac{M_i}{\overline{M}}\frac{p_i}{p} \tag{2.2.26}$$

将式(2.2.12)与式(2.2.17)联立，可直接获得摩尔-质量比数与质量比数之间的换算关系，即

$$Y_i=\eta_i\frac{\hat{R}}{R_i}=\eta_i M_i \tag{2.2.27}$$

2.2.4　气体的分类

分析气动热力学问题，首先要分析流场介质的物理属性. 通常将气体的热力学属性分成以下 4 类[2]：

1) **量热完全气体**(calorically perfect gas)　量热完全气体是指单位质量的定压比热 c_p 和定容比热 c_v 为常数的气体，相应地，比热比 $r=c_p/c_v$ 亦为常数. 这种气体的单位质量焓 h 和内能 e 仅为温度的函数，并有

$$h=c_pT \tag{2.2.28a}$$

$$e=c_vT \tag{2.2.28b}$$

这种气体的状态方程为 $p=\rho RT$，其中 R 为常数. 在可压缩流动的研究中，几乎都利用量热完全气体模型，并获得揭示可压缩气体运动规律的许多计算公式和计算结果.

2) **热完全气体**(thermally perfect gas)　热完全气体是指单位质量定压比热 c_p 和定容比热 c_v 为变量的气体，并且仅为温度的函数，相应地，比热比 γ 也随温度而变化. 这种气体的单位质量焓 h 和内能 e 虽然也仅为温度的函数，但需通过积分才能获得. h 和 e 与温度的微分关系为

$$\mathrm{d}h=c_p(T)\mathrm{d}T \tag{2.2.29a}$$

$$\mathrm{d}e=c_v(T)\mathrm{d}T \tag{2.2.29b}$$

这种气体的状态方程仍然是 $p=\rho RT$，其中 R 为常数. 由于这种气体的比热随温度而变化，气体的整体性质也将随之而改变. 其原因是气体分子内部振动能的激发或原子和分子内部与电子运动有关的电子能的激发所造成的.

3) **化学反应完全气体混合物**(chemically reacting mixture of perfect gases)

这是气动热力学研究中常用的气体模型. 以下对这种气体作必要的讨论.

首先是关于平衡和非平衡化学反应的概念. 假想将一容器中的空气保持在 1 atm下，瞬间将温度升高到 5 000 K，空气组元出现离解反应. 我们知道，空气从原始状态变成 1 atm 和 5 000 K 下的稳定状态需要一定的时间，比如几百微秒. 在最初的几十微秒里进行着离解反应，也就是说，空气中的 O_2、O、N_2、N 等组元的数量随时间而变化，在这种情况下，气体系统是非平衡的. 经过足够长的时间以后，空气中的各组元 O_2、O、N_2、N 等达到某一稳定的平衡值，其数量不再变化，在这种情况下，气体系统是平衡的，并且，在 1 atm 和 5 000 K 的条件下，空气中各组元的平衡成分是唯一确定的，因为在平衡条件下，各组元的质量比数 Y_{O_2}、Y_O、Y_{N_2}、Y_N 等仅取决于压力和温度. 因此，平衡与非平衡的区别在于，非平衡系统中的 Y_{O_2}、Y_O、Y_{N_2}、Y_N 等不仅取决于 p 和 T，还取决于时间. 例如，通过激波风洞喷管迅速膨胀的流体微元，从严格意义上讲通常是非平衡的. 由此，可得到关于非平衡的另一种叙述方法，即流体组元的质量比数取决于流动的"历程".

利用上述概念，可以这样来定义化学反应完全气体混合物. 考虑一个压力为 p，温度为 T 的多组元化学反应气体的单位质量系统，系统中各化学组元的粒子数为 $N_1,N_2,\cdots,N_i,\cdots,N_n$. 假定各组元均为完全气体，即忽略分子之间的作用力，因此，每一个组元遵循如式(2.2.11)～(2.2.19)所示的完全气体状态方程. 任一组元的单位质量焓 h_i 和内能 e_i 是温度的函数，即将组元自身的性质视为热完全气体. 然而，混合气体的单位质量焓 h 和内能 e，不仅取决于 h_i 和 e_i，还依赖于组元的量，如 Y_i. 因此，对化学反应完全气体混合物而言，在非平衡情况下，单位质量的定压比热、定容比热、焓和内能为

$$
\begin{aligned}
c_p &= f_1(T,N_1,N_2,\cdots,N_n)\\
c_v &= f_2(T,N_1,N_2,\cdots,N_n)\\
h &= \sum_i Y_i h_i = h(T,N_1,N_2,\cdots,N_n)\\
e &= \sum_i Y_i e_i = e(T,N_1,N_2,\cdots,N_n)
\end{aligned}
$$

其中，$N_1,N_2,\cdots,N_n$ 一般取决于 p 和 T，以及气体流动的时间历程. 混合气体的状态方程为式(2.2.25). 因为 R 中的$\overline{M}$为变量，所以，非平衡系统的特定气体常数 $R=\hat{R}/\overline{M}$ 为变量. 在平衡情况下，混合气体的成分仅为 p 和 T 的函数，即 $N_1=F_1(p,T)$，$N_2=F_2(p,T)$，$\cdots$. 那么上述关于 c_p，c_v，h 和 e 的关系式变成

$$
\begin{aligned}
c_p &= f_1(T,p)\\
c_v &= f_2(T,p) = f_3(T,v)
\end{aligned}
$$

$$h = h(T, p)$$
$$e = e_1(T, p) = e_2(T, v)$$

其中，将 c_v 和 e 作为 T 和 v 的函数比用 T 和 p 表示的公式更为方便，尽管本质上并没有什么不同. 这是因为在平衡热力学系统，包括化学反应平衡系统中，用任意两个状态变量就能唯一确定系统的状态，因此，应用时可根据需要作合适的选择，例如，选 T 和 p 或 T 和 v 等.

4) **真实气体**(real gas)　气体在高压或低温下呈现为真实气体，这种条件促成了分子间的力对气体宏观特性的影响，然而，该条件又使气体难以产生化学反应，因此，这里仅讨论无化学反应的真实气体，对计及分子间相互作用力的真实气体而言，单位质量的焓、内能、定压比热和定容比热仅为温度和压力(或比容)的函数，即

$$h = h(T, p)$$
$$e = h(T, v)$$
$$c_p = f_1(T, p)$$
$$c_v = f_2(T, v)$$

不过，对真实气体而言，完全气体状态方程不再有效，因而只能代之以真实气体的状态方程，真实气体状态方程有多种形式，最著名的是范 · 德 · 瓦尔斯(Van der Waals)方程

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

其中，a 和 b 是依赖于气体种类的常数. 该式中 a/v^2 项考虑到分子间力的影响，而 b 考虑到气体粒子自身体积对系统体积的影响. 如果 $a = b = 0$，该式就简化成完全气体状态方程.

以上讨论了 4 种类型的气体. 任何热力学和气体动力学问题不外乎这 4 种中的一种. 因此记住这些种类及其区别，对进行任何气体动力学研究都是非常有益的. 最后，以给空气加温为例作一综合说明. 在室温下，空气基本上是量热完全气体；从室温至 800 K 范围，空气仍可作为量热完全气体；当温度大于 800 K 以后，空气分子的振动激发变得重要了，这时，空气为热完全气体，直至2 500 K为止；当温度大于 2 500 K 以后，出现化学反应，空气变成化学反应完全气体混合物. 如果向相反的方向变化，即把空气降温和(或者)加压，当空气温度大大低于室温和(或者)压力超过1 000 atm时，空气应视为真实气体.

最后说明一下真实气体与"真实气体效应"的区别. 本节从经典物理化学中的概念出发，以是否计及分子间的作用力为界线，将气体介质在不同条件下所呈现的热力学属性作了分类. 这里所说的真实气体与气体动力学资料中常用的"真实气体

效应"在含义上是不同的."真实气体效应"这一术语产生于 20 世纪 50 年代. 当时空气动力学家突然遇到高超声速飞行器以 8 km/s 的速度进入大气层的问题. 飞行器周围的激波层内具有很高的温度,足以引起振动激发、离解甚至电离. 当时,把这种由高速流动转变成高焓流动所产生的种种现象统称为"真实气体效应",并成为空气动力学资料中很时髦的术语. 由此可见,所谓"真实气体效应"以能否将气体视为量热完全气体为界线,凡是量热完全气体假定失效的情形均为"真实气体效应".

2.3 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒定律. 考虑如图 2.4 所示的系统,系统用边界与外界隔开,系统内的气体由分子组成,系统的内能 E 等于系统内全部分子能量(包括

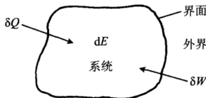


图 2.4 热力学第一定律的说明

平动能、转动能、振动能和电子激发能等)的总和. 内能的变化 dE 可能是以下两种方式引起的:(1) 通过界面向系统加热,δQ;(2) 对系统做功,δW. 热力学第一定律的数学表达式为

$$\boxed{\mathrm{d}E=\delta Q+\delta W} \tag{2.3.1}$$

式中,热和功不是体系的特性,所以 δQ 和 δW 不是全微分,这里用符号 δ 表示与过程有关的增量. 式(2.3.1)对任何类型的气体,无论是完全气体、有或无化学反应的气体、真实气体都是适用的. 当过程进行得无限慢,体系在过程的进行中,每一步都处于平衡状态时,外界对系统的作用功可用描述体系平衡态的状态变量来表示. 当系统只作无摩擦的平衡膨胀($\mathrm{d}V$ 为正)或压缩($\mathrm{d}V$ 为负)时,外界压力必须等于系统的压力. 在无限小过程中,外界对系统所作的功可表示为

$$\boxed{\delta W=-p\mathrm{d}V} \tag{2.3.2}$$

同样,式(2.3.2)适用于任何类型的气体. 式中 p 称为热力学压力或流体静压,简称压力,是系统的一个状态变量,$p\mathrm{d}V$ 为可逆功.

将式(2.3.2)代入(2.3.1),于是封闭系统的热力学第一定律可写作

$$\delta Q=\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V \tag{2.3.3}$$

在气体动力学中,常以单位质量的流体为研究对象,因此,用单位质量描述的热力学第一定理(2.3.3)变为

$$\boxed{\delta q=\mathrm{d}e+p\mathrm{d}v} \tag{2.3.4}$$

式中,δq 为单位质量的热增量.

有时为了分析方便,对系统引入另一个状态变量焓,单位质量焓 h 的定义为

$$h=e+pv \tag{2.3.5}$$

对该式微分,有

$$\mathrm{d}h=\mathrm{d}e+p\mathrm{d}v+v\mathrm{d}p \quad 或 \quad \mathrm{d}e=\mathrm{d}h-p\mathrm{d}v-v\mathrm{d}p \tag{2.3.6}$$

代入热力学第一定律(2.3.4)可得

$$\boxed{\delta q=\mathrm{d}h-v\mathrm{d}p} \tag{2.3.7}$$

方程(2.3.4)和(2.3.7)是热力学第一定律非常有用的两种形式. 该定律对任何种类的气体都是适用的.

根据热力学第一定律可以得出许多基本的热力学关系. 这里推导其中的一个关系,用以说明有化学反应和无化学反应气体在热力学关系方面的不同. 对量热完全气体而言,下列关系是大家熟知的热力学基本关系式:

$$c_p-c_v=R \tag{2.3.8}$$

现在要问:关系式(2.3.8)能否适用于热完全气体? 能否适用于化学反应气体或真实气体? 要回答这个问题需要根据热力学第一定律来获得比热差(c_p-c_v)的一般表达式. 假定系统处于平衡状态,则有

$$e=e(T,v)$$

根据全微分定义,有

$$\mathrm{d}e=\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_v\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T\mathrm{d}v \tag{2.3.9}$$

在热力学中,定容比热 c_v 的定义为

$$c_v\equiv\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_v \tag{2.3.10}$$

将式(2.3.10)代入式(2.3.9),得

$$\mathrm{d}e=c_v\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T\mathrm{d}v \tag{2.3.11}$$

把式(2.3.10)代入热力学第一定律(2.3.4),有

$$dq = c_v dT + \left[\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T + p\right] dv \tag{2.3.12}$$

再看热力学中关于定压比热 c_p 的定义,有

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \tag{2.3.13}$$

比热的基本定义是单位质量系统的温度每升高 1 K 所需的加热量,即 $\delta q/dT$,由于 δq 与过程有关,因此 $\delta q/dT$ 不是唯一的. 然而,对定压过程而言,根据用焓表示的热力学第一定律(2.3.7)可知,给系统的加热量全部变成焓增量,因而 $(\delta q/dT)_p$ 是唯一的量,这正是定压比热的定义,所以又有

$$c_p \equiv \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p \tag{2.3.14}$$

那么,对定压过程而言,方程(2.3.12)可写成

$$\left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{2.3.15}$$

联合以上两式可得适用于任何种类气体的比热差 $(c_p - c_v)$ 的一般关系式:

$$\boxed{c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} \tag{2.3.16}$$

根据完全气体状态方程 $v = RT/p$,如果无化学反应,其中 R 为常数,因此,可得

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \tag{2.3.17}$$

代入方程(2.3.16),有

$$c_p - c_v = R + \frac{R}{p}\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T \tag{2.3.18}$$

对量热完全和热完全气体两种情况,内能 e 仅为温度 T 的函数,所以 $(\partial e/\partial v)_T = 0$,由式(2.3.17)可得

$$c_p - c_v = R$$

这就是式(2.3.8). 然而,对化学反应气体,内能 e 是温度 T 和比容 v 的函数,即 $e = e(T, v)$,因此 $(\partial e/\partial v)_T$ 为有限值,这样,必须使用方程(2.3.16)来获得化学反应混合气体的比热差 $(c_p - c_v)$. 对真实气体,因为式(2.3.17)不再有效,也必须用(2.3.16)获得比热差. 这样,我们就得到了答案:关系式(2.3.8)对量热完全和热完全气体是适用的,对化学反应气体和真实气体是无效的.

2.4　热力学第二定律

热力学第一定律只限于描述平衡过程(可逆过程),实际上,自然界的过程都是不可逆的.热力学第二定律就是研究不可逆过程的一个定律.热力学第二定律有经典(平衡)热力学和近代不可逆过程热力学两种表达方法.前者只能用于平衡态的计算,后者对平衡态和非平衡态两者都能进行计算,这里将采用第二种表达方法.

设系统(包括封闭系统和开放系统)存在一个外延状态变量熵 S,其单位质量强度量为 s,则

1) 在任何系统中,熵的变化 $\mathrm{d}s$ 可由两部分引起:一部分是外界供给系统的熵流 $\mathrm{d}_e s$,可正可负;另一部分是系统内部不可逆过程产生的熵增 $\mathrm{d}_i s$,即

$$\mathrm{d}s=\mathrm{d}_e s+\mathrm{d}_i s \qquad (\text{任何系统}) \tag{2.4.1}$$

2) 如果是封闭系统,则外界供给系统的熵流是外界传给系统的热量 δq 和系统本身的绝对温度 T 的比数,为

$$\mathrm{d}_e s=\delta q/T \qquad (\text{封闭系统任意过程}) \tag{2.4.2}$$

如果系统是开放的,则 $\mathrm{d}_e s$ 还应加上因物质输运带给系统的熵流.

3) 系统内部的熵增 $\mathrm{d}_i s$.当系统内部是不可逆过程时,它为正;当系统内部是可逆过程,它为零,即

$$\left.\begin{aligned}&\mathrm{d}_i s>0 \qquad (\text{不可逆过程})\\&\mathrm{d}_i s=0 \qquad (\text{可逆过程})\end{aligned}\right\} \tag{2.4.3}$$

以上就是热力学第二定律对不可逆过程的表述,其中包括了经典表述.

在不可逆过程中,利用取有等式形式的(2.4.1)式可对熵的变化 $\mathrm{d}s$ 作出计算,这主要归功于系统内部不可逆过程的熵增 $\mathrm{d}_i s$ 可以计算,这是上述表述方法比经典表述优越的地方.

现在讨论熵的计算方法.因为熵是状态变量,它必然与其他状态变量有关。对平衡系统,熵可以表示成 T 和 p 的函数,并且对所有气体类型都适用.例如,量热完全和热完全气体的焓和内能仅是温度的函数,但熵依然取决于 T 和 p.以量热完全气体为例,两个状态之间熵变的表达式为

$$s_2-s_1=c_p\ln\frac{T_2}{T_1}-R\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{2.4.4}$$

如果 s_1 是在参考温度 T_{re} 和参考压力 p_{re} 下的熵，用 s_{re} 表示，那么，在已知温度 T 和压力 p 下的熵值 $s=s_2$ 为

$$s=c_p\ln\frac{T}{T_{re}}-R\ln\frac{p}{p_{re}}+s_{re} \tag{2.4.5}$$

这就是计算平衡量热完全气体熵的一般表达式.

对于平衡化学反应混合气体也有类似于式(2.4.5)的表达式. 在化学反应气体的计算中，用单位摩尔强度量较为方便，这里用大写字母 S、H、E 等表示单位摩尔的熵、焓、内能等，令 S_i 是 i 组元单位摩尔的熵，那么，单位摩尔混合气体的熵 S 为

$$S=\sum_i X_i S_i \tag{2.4.6}$$

式中，X_i 为 i 组元的摩尔比数. 只要得到 S_i 的表达式，代入式(2.4.6)就能得出反应混合气体的熵.

首先考虑温度为 T、压力为 p_i 的纯 i 组元，假设系统中 i 组元为 1 摩尔，则熵为 S_i、焓为 H_i，将热力学第一定律(2.3.7)改写成单位摩尔强度量的形式，有

$$\delta Q=\mathrm{d}H_i-\mathscr{V}\mathrm{d}p_i \tag{2.4.7}$$

将式(2.4.2)写成单位摩尔的形式，有

$$T\mathrm{d}_e S_i=\delta Q$$

如果过程是可逆的，由式(2.4.1)可知 $\mathrm{d}_e S_i=\mathrm{d}S_i$，即有

$$T\mathrm{d}S_i=\delta Q \tag{2.4.8}$$

联合式(2.4.7)和(2.4.8)，可得

$$\mathrm{d}S_i=\frac{\mathrm{d}H_i}{T}-\frac{\mathscr{V}_i}{T}\mathrm{d}p_i \tag{2.4.9}$$

由式(2.2.17)，有

$$\frac{\mathscr{V}_i}{T}=\frac{\hat{R}}{p_i}$$

将其代入式(2.4.9)，则有

$$\mathrm{d}S_i=\frac{\mathrm{d}H_i}{T}-\hat{R}\ \frac{\mathrm{d}p_i}{p_i} \tag{2.4.10}$$

如果 i 组元自身是量热完全气体，由式(2.2.28a)可知

$$\mathrm{d}H_i=C_{pi}\mathrm{d}T \tag{2.4.11}$$

式中，C_{pi} 为 i 组元单位摩尔的定压比热，将式(2.4.11)代入式(2.4.10)，得

$$\mathrm{d}S_i=C_{pi}\frac{\mathrm{d}T}{T}-\hat{R}\ \frac{\mathrm{d}p_i}{p_i} \tag{2.4.12}$$

对式(2.4.12)进行积分，从参考温度 T_{re} 和参考压力 p_{re} 下的 $S_{i,re}$ 积到温度和压力为

T 和 p_i 下的 S_i，可得

$$S_i=\int_{T_{\mathrm{re}}}^{T} C_{pi}\frac{\mathrm{d}T}{T}-\hat{R}\ln\frac{p_i}{p_{\mathrm{re}}}+S_{i,\mathrm{re}} \tag{2.4.13}$$

这就是单位摩尔 i 组元熵的表达式，将该式代入式(2.4.6)，得到平衡化学反应混合气体单位摩尔熵的表达式为

$$S=\sum_i X_i\left(\int_{T_{\mathrm{re}}}^{T} C_{pi}\frac{\mathrm{d}T}{T}-\hat{R}\ln\frac{p_i}{p_{\mathrm{re}}}\right)+S_{\mathrm{re}} \tag{2.4.14}$$

式中，$S_{\mathrm{re}}=\sum_i X_i S_{i,\mathrm{re}}$ 为混合气体的参考熵.

量热完全气体熵的计算公式为(2.4.5)，热完全气体熵的计算公式为(2.4.13)，平衡化学反应热完全气体混合物熵的计算公式为(2.4.14)，它们是类似的.

2.5　高温气体的化学热力学特性

2.5.1　化学反应的质量守恒方程

在化学反应过程中，各组元的浓度之间有一定的关系，这个关系由化学反应式所控制. 考虑由 J 个组元组成的封闭系统. 用 Z_i 表示任意化学组元，则描述从反应物到生成物变化的化学反应式的一般形式可写作

$$\sum_{i=1}^{J}\nu'_i Z_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{J}\nu''_i Z_i,\quad i=1,2,\cdots,J \tag{2.5.1}$$

式中，ν'_i 和 ν''_i 分别表示反应式中反应物(反应式左边)和生成物(反应式右边)的**计量系数**. 例如，水的离解反应



$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2+O_2 \tag{2.5.2}$$

各组元的计量系数为

$$\nu'_{H_2O}=2,\qquad \nu'_{H_2}=0,\qquad \nu'_{O_2}=0$$

$$\nu''_{H_2O}=0,\qquad \nu''_{H_2}=2,\qquad \nu''_{O_2}=1$$

在一个封闭系统中，气体各组元的质量变化由化学非平衡引起. 根据不可逆过程热力学理论，在 $\mathrm{d}t$ 时间内组元 i 的摩尔数的改变，可定义为

$$\boxed{\mathrm{d}\mathcal{N}_i=(\nu''_i-\nu'_i)\mathrm{d}\xi} \tag{2.5.3}$$

式中,ξ 称为反应度.例如,对于反应式(2.5.2),由式(2.5.3)可给出

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_{H_2O}}{-2}=\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_{H_2}}{2}=\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_{O_2}}{1}=\mathrm{d}\xi$$

如果反应式(2.5.2)在初始状态 $\xi=0$ 处只有 H_2O,积分上式可得(下标 0 表示初始条件)

$$\mathcal{N}_{H_2O}-(\mathcal{N}_{H_2O})_0=-2\xi,\quad \mathcal{N}_{H_2}=2\xi,\quad \mathcal{N}_{O_2}=1\xi$$

单位时间的反应度

$$u=\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \tag{2.5.4}$$

称为反应速率.联合方程(2.5.3)和(2.5.4),得到单位时间内摩尔数 $\mathcal{N}_i$ 的变化,即

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_i}{\mathrm{d}t}=(\nu''_i-\nu'_i)u \tag{2.5.5}$$

这就是反应速率方程.将式(2.5.5)乘以 i 组元的摩尔质量 M_i,则给出在 $\mathrm{d}t$ 时间内 i 组元质量 $\mathcal{M}_i$ 的变化

$$\mathrm{d}\mathcal{M}_i=(\nu''_i-\nu'_i)M_i\mathrm{d}\xi \tag{2.5.6}$$

将上式对所有组元求和,并注意到对于一个封闭系统总质量 $\mathcal{M}=\sum_i\mathcal{M}_i$ 是不变的,因此,化学反应中的**质量守恒方程**可表示为

$$\mathrm{d}\mathcal{M}=\sum_i(\nu''_i-\nu'_i)M_i\mathrm{d}\xi=0 \tag{2.5.7}$$

由此得出方程式

$$\sum_i(\nu''_i-\nu'_i)M_i=0 \tag{2.5.8}$$

称为**化学计量关系式**.

方程(2.5.3)和(2.5.6)容易推广到有几个反应联立的情况.设在系统中存在 r 个反应,反应式的一般形式可写作

$$\sum_{s=1}^{r}\nu'^{(s)}_i Z_i \rightleftharpoons \sum_{s=1}^{r}\nu''^{(s)}_i Z_i,\quad s=1,2,\cdots,r \tag{2.5.9}$$

式中,$\nu'^{(s)}_i$ 和 $\nu''^{(s)}_i$ 表示在第 s 个反应式中的计量系数.对每一个反应引进一个反应度 ξ_s,并对所有反应求和,可得在多个反应联立情况下,i 组元摩尔数 $\mathcal{N}_i$ 和质量 $\mathcal{M}_i$ 在 $\mathrm{d}t$ 时间内的变化

$$\mathrm{d}\mathcal{N}_i=\sum_{s=1}^{r}\mathrm{d}\mathcal{N}^{(s)}_i=\sum_{s=1}^{r}(\nu''^{(s)}_i-\nu'^{(s)}_i)\mathrm{d}\xi_s \tag{2.5.10}$$

$$\mathrm{d}\mathcal{M}_i=\sum_{s=1}^{r}M_i\mathrm{d}\mathcal{N}^{(s)}_i=M_i\sum_{s=1}^{r}(\nu''^{(s)}_i-\nu'^{(s)}_i)\mathrm{d}\xi_s \tag{2.5.11}$$

2.5.2　吉布斯自由能和化学反应中的熵增

化学热力学中引入了一个重要的状态变量，叫做吉布斯(Gibbs)自由能 G，单位摩尔吉布斯自由能的定义为

$$G \equiv H - TS \tag{2.5.12}$$

其微分形式为

$$dG = dH - TdS - SdT \tag{2.5.13}$$

将热力学第一定律(2.3.7)写成单位摩尔强度量的形式，有

$$\delta Q = dH - \mathscr{V}dp$$

代入热力学第二定律(2.4.1)可得

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{\mathscr{V}}{T}dp + d_i S$$

或

$$TdS = dH - \mathscr{V}dp + Td_i S \tag{2.5.14}$$

联合方程(2.5.13)和(2.5.14)，消去 TdS，得

$$dG = -SdT + \mathscr{V}dp - Td_i S \tag{2.5.15}$$

对化学平衡混合气体，状态变量 G 仅为 T 和 p 的函数，$G = G(p, T)$. 然而，化学反应过程是化学非平衡的，单位摩尔 i 组元的粒子数 N_i 不仅与 p，T 有关，还与过程的时间历程有关，因此

$$G = G(p, T, N_1, N_2, \cdots, N_i, \cdots, N_n) \tag{2.5.16}$$

对该式取全微分，得

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, \sum\limits_i N_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, \sum\limits_i N_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p, T, \sum\limits_{j \neq i} N_j} dN_i \tag{2.5.17}$$

式中，下标 $\sum N_i$ 表示所有组元的粒子数都固定，而 $\sum\limits_{j \neq i} N_j$ 表示除 i 组元外的所有其他组元的粒子数都固定，比较方程(2.5.15)和(2.5.17)相对应的项，可得

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, \sum\limits_i N_i}, \qquad \mathscr{V} = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, \sum\limits_i N_i} \tag{2.5.18}$$

和

$$-Td_i S = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p, T, \sum\limits_{j \neq i} N_j} dN_i \tag{2.5.19}$$

式(2.5.18)表示两个基本的热力学关系，式(2.5.19)给出了非平衡化学反应不可逆效应引起的熵增. 令 i 组元一个粒子的吉布斯自由能为 g'_i，那么单位摩尔混合

气体中 i 组元的吉布斯自由能为 $N_i g'_i$，所以在等温等压条件下单位摩尔混合气体的吉布斯自由能(又称为**化学势**)为

$$G=\sum_i N_i g'_i=N_1 g'_1+N_2 g'_2+\cdots+N_n g'_n \tag{2.5.20}$$

则

$$\frac{\partial G}{\partial N_i}=g'_i$$

代入式(2.5.19)，则有

$$\mathrm{d}_i S=-\frac{1}{T}\sum_i g'_i \mathrm{d}N_i \tag{2.5.21}$$

利用阿伏伽德罗常数 N_A，有如下关系：

$$N_A g'_i=G_i\text{（}i\text{ 组元单位摩尔吉布斯自由能）}$$

$$\frac{\mathrm{d}N_i}{N_A}=\mathrm{d}\mathcal{N}_i\text{（}i\text{ 组元摩尔数的变化）}$$

代入式(2.5.21)，变成

$$\boxed{\mathrm{d}_i S=-\frac{1}{T}\sum_i G_i \mathrm{d}\mathcal{N}_i} \tag{2.5.22}$$

这就是化学反应中的熵增公式.

对单个反应情况，利用式(2.5.3)，可得

$$\begin{aligned}\mathrm{d}_i S=\frac{A\mathrm{d}\xi}{T}&>0\text{（不可逆过程）}\\&=0\text{（可逆过程）}\end{aligned} \tag{2.5.23}$$

式中

$$A=-\sum_{i=1}^{n}(\nu''_i-\nu'_i)G_i \tag{2.5.24}$$

称为化学反应的亲合力，是一个状态函数，在不可逆过程分析中常用到它.

单位时间产生的熵为熵增率 σ，由式(2.5.23)可得

$$\sigma=\frac{\mathrm{d}_i S}{\mathrm{d}t}=\frac{Au}{T}\geqslant 0 \tag{2.5.25}$$

公式(2.5.22)很容易推广到有几个联立反应的情况，利用式(2.5.10)，式(2.5.22)变成

$$\mathrm{d}_i S=\frac{1}{T}\sum_{s=1}^{r}A_s \mathrm{d}\xi_s\geqslant 0 \tag{2.5.26}$$

式中

$$A_s = -\sum_{i=1}^{n}(\nu''^{(s)}_i - \nu'^{(s)}_i)G_i \tag{2.5.27}$$

是第 s 个反应的亲合力. 而熵增率为

$$\sigma = \frac{1}{T}\sum_{s=1}^{r}A_s u_s \geqslant 0 \tag{2.5.28}$$

可见系统的熵增率是各反应的熵增率之和.

2.5.3　化学平衡条件

在化学反应情况下,可逆过程等价于化学平衡过程,或者说,由无限缓慢的一系列平衡态组成的过程. 因此,化学平衡过程要求在整个过程进行中 $d_iS=0$,即由式(2.5.22)给出

$$\boxed{\sum_i G_i \mathrm{d}\mathcal{N}_i = 0} \tag{2.5.29}$$

这就是平衡化学反应混合气体的条件.

由式(2.5.24)可给出系统只有单个反应的**化学平衡条件**:

$$\boxed{-A = \sum_i(\nu''_i - \nu'_i)G_i{}^* = 0} \tag{2.5.30}$$

式中,G_i^* 为 i 组元平衡态的化学势. 由此式看到化学势在平衡热力学中是一个重要的量.

对于有 r 个联立反应的系统,当系统达到平衡态时,式(2.5.27)中所有反应的亲合力都等于零

$$A_1 = A_2 = \cdots = A_r = 0 \tag{2.5.31}$$

因此,有 r 个联立反应系统的平衡条件为

$$\boxed{-A_s = \sum_{i=1}^{n}(\nu''^{(s)}_i - \nu'^{(s)}_i)G_i{}^* = 0} \tag{2.5.32}$$

以上热力学和化学热力学关系式都是对静止系统给出的. 对于运动系统,当观察者随系统一起运动时,只要把基本热力学变量 p,T 和 ρ 等都理解为静参数,那么,所有关系式对运动气体仍然适用.

2.5.4　平衡化学反应混合气体的成分

对于平衡化学反应混合气体而言,其化学成分由任意两个状态变量就能唯一确定,例如

$$N_i = f_1(T,p) = f_2(T,v) = f_3(T,S) = \cdots$$

$$X_i=f_4(T,p)=f_5(T,v)=f_6(T,S)=\cdots$$

等等.另外,对于任一平衡热力学系统,其中任一热力学状态变量又是其他任何两个状态变量的函数,例如,$H=H(T,p)$,$E=E(T,v)$,….在化学反应流动中,用当地T和p来确定平衡化学反应混合气体的成分比较方便.这里将讨论在给定的p和T下,计算平衡化学反应混合气体成分的方法.显然,化学平衡条件(2.5.30)或(2.5.32)式是计算化学成分的基础.

根据吉布斯自由能的定义(2.5.12),对i组元有

$$G_i=H_i-TS_i \tag{2.5.33}$$

式中,G,H和S均为单位摩尔强度量.将式(2.4.12)关于S_i的表达式代入式(2.5.33),有

$$G_i = H_i - T\left(\int_{T_{re}}^{T} C_{pi}\,\frac{dT}{T} - \hat{R}\ln\frac{p_i}{p_{re}} + S_{i,re}\right) \tag{2.5.34}$$

假定式中$p_i=1$ atm,对应的G_i为$G_i^{p_i=1}$,那么,由式(2.5.34)有

$$G_i^{p_i=1} = H_i - T\left(\int_{T_{re}}^{T} C_{pi}\,\frac{dT}{T} + \hat{R}\ln p_{re} + S_{i,re}\right) \tag{2.5.35}$$

联合式(2.5.34)和(2.5.35),得

$$G_i=G_i^{p_i=1}+\hat{R}T\ln p_i \tag{2.5.36}$$

将式(2.5.36)代入平衡条件(2.5.30),有

$$\sum_i(\nu''_i-\nu'_i)(G_i^{p_i=1}+\hat{R}T\ln p_i^{\,*}) = 0 \tag{2.5.37}$$

式中,p_i^*表示i组元的平衡分压.

如果令

$$\sum_i(\nu''_i-\nu'_i)G_i^{p_i=1} = \Delta G^{p=1} = \text{生成物的 } G^{p=1} - \text{反应物的 } G^{p=1} \tag{2.5.38}$$

则方程(2.5.37)经整理后可写作

$$\boxed{\frac{\prod_i (p_i^*)^{\nu''_i}}{\prod_i (p_i^*)^{\nu'_i}} = K_p(T)} \tag{2.5.39}$$

式中

$$K_p(T)=\exp\left(-\frac{\Delta G^{p=1}}{\hat{R}T}\right) \tag{2.5.40}$$

称为平衡常数.式(2.5.39)为质量作用定律的一个表达式.显然平衡常数具有$p^{(\nu''_i-\nu'_i)}$的量纲,其中,p为大气压,$\Delta G^{p=1}$为1 atm下生成物与反应物单位摩尔吉布斯自由能之差,并且,$\Delta G^{p=1}$仅为T的函数.例如,下列反应

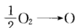


$$OH+H_2 \longrightarrow H_2O+H$$

在 1 atm 下吉布斯自由能的变化，由式(2.5.38)可知为

$$\Delta G^{p=1}=G_{H_2O}^{p=1}+G_H^{p=1}-G_{OH}^{p=1}-G_{H_2}^{p=1}$$

又如，下列反应



$$\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O$$

则有

$$\Delta G^{p=1}=G_O^{p=1}-\frac{1}{2}G_{O_2}^{p=1}$$

对给定的化学反应，平衡常数 $K_p(T)$ 有时可由实验得出，多数可根据统计热力学计算出来，其计算方法将在下一章讨论.

根据质量作用定律(2.5.39)可以计算化学反应气体达到平衡时的成分. 以火箭发动机燃烧室中的燃烧为例. 以某一给定的燃料/氧化剂比，向燃烧室内喷入 H_2/O_2，H_2 作为燃料，O_2 作为氧化剂. 假定燃烧产物在某一特定的 p 和 T 下最后形成平衡化学反应系统，燃烧产物的组元有 H_2，H，O_2，O，OH 和 H_2O，求各组元的浓度？包括这些组元的反应式和相应的平衡常数为

$$\frac{1}{2}H_2 \longrightarrow H, \qquad \frac{p_H}{\sqrt{p_{H_2}}}=K_{p,1} \tag{2.5.41}$$

$$\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O, \qquad \frac{p_O}{\sqrt{p_{O_2}}}=K_{p,2} \tag{2.5.42}$$

$$H_2+O \longrightarrow OH+H, \qquad \frac{p_{OH}p_H}{p_{H_2}p_O}=K_{p,3} \tag{2.5.43}$$

$$OH+H \longrightarrow H_2O, \qquad \frac{p_{H_2O}}{p_{OH}p_H}=K_{p,4} \tag{2.5.44}$$

式(2.5.41)～(2.5.44)是该混合气体必须满足的分压关系，式中省略了表示化学平衡态的 * 号. 这些方程构成了包括 6 个未知量的 4 个方程组. 为了使方程组封闭，还需补充两个方程. 一个是道尔顿分压定律(2.2.10)，对该系统而言，有

$$p_{H_2}+p_H+p_{O_2}+p_O+p_{OH}+p_{H_2O}=p \tag{2.5.45}$$

式中，p 为已知的混合气体压力. 另一个为系统中氢原子和氧原子的数目应守恒. 在不计及核反应的情况下，混合气体中的氢原子数 N_H 和氧原子数 N_O 保持常数，现在，它们的比值 N_H/N_O 为已知量，它取决于泵入燃烧室中氢气和氧气的数量. 为了方便起见，我们考虑一个单位质量的混合气体，即 N_H 和 N_O 表示单位质量的原子数，另外，每一个 H_2 分子对混合气体提供两个氢原子，一个 H_2O 分子提供两个氢原子和一个氧原子等，这样，单位质量混合气体中氢原子的总数可写成

$$N_H = N_A(2\eta_{H_2} + \eta_H + 2\eta_{H_2O} + \eta_{OH})$$

其中，η_i 为由表 2.4 所定义的摩尔-质量比，即单位质量的摩尔数. 类似地，单位质量混合气体中氧原子的总数为

$$N_O = N_A(2\eta_{O_2} + \eta_O + \eta_{H_2O} + \eta_{OH})$$

因此，比值 N_H/N_O 为

$$\frac{N_H}{N_O} = \frac{2\eta_{H_2} + \eta_H + 2\eta_{H_2O} + \eta_{OH}}{2\eta_{O_2} + \eta_O + \eta_{H_2O} + \eta_{OH}} \tag{2.5.46}$$

将式(2.2.17)表示的 $\eta_i = p_i v/(\hat{R}T)$ 代入上式，可得

$$\frac{N_H}{N_O} = \frac{2p_{H_2} + p_H + 2p_{H_2O} + p_{OH}}{2p_{O_2} + p_O + p_{H_2O} + p_{OH}} \tag{2.5.47}$$

方程(2.5.41)～(2.5.45)和(2.5.47)组成了以 6 个分压为未知量的 6 个代数方程组. 这样就确定了在给定 T 和 p 下平衡反应混合气体的化学成分. 值得注意的是，反应式(2.5.41)～(2.5.44)必须是各自独立的，虽然这些反应式的选择是任意的，只要能包含有关的组元，并能得到相应的平衡常数. 显然，对平衡化学反应气体混合物的计算，与组元的选择有关，如果上述计算不包括 OH 组元，其结果是不同的. 目前，还没有自动选择所有有关组元的常规方法，为此，必须基于已有的系统知识作出最好的推测. 安全的方法是把各元素能结合组成的所有组元都包括进来.

质量作用定律(2.5.39)也可用其他形式给出. 如用摩尔比数 X_i 表示，利用 $p_i = X_i p$，式(2.5.39)可写作

$$K_x = \frac{\prod_i (X_i^*)^{\nu''_i}}{\prod_i (X_i^*)^{\nu'_i}} = K_p(T)\,p^{\sum_i(\nu''_i - \nu'_i)} \tag{2.5.48}$$

2.5.5 化学反应热

化学热力学中反应热是一个很重要参数. 这里用一个例子来说明反应热的概念及其定义. 考虑下列化学反应

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow OH + H \tag{2.5.49}$$

假定在参考温度 T_{re} 下，系统由 1 mol H_2 和 0.5 mol O_2 组成. 反应物的焓值为



$$\left(H_{H_2} + \frac{1}{2}H_{O_2}\right)_{T_{re}} = \text{在参考温度 } T_{re} \text{ 下反应物的焓}$$

式(2.5.49)中的 OH 和 H 为反应的生成物. 假定反应过程的压力是常数，系统排出或加入了足够的热量以至于也是在温度 T_{re} 下形成生成物，因而，生成物的焓为

$$(H_{OH}+H_{H})_{T_{re}}=\text{在参考温度 } T_{re} \text{ 下生成物的焓}$$

那么，从上述系统排出或加入的热叫做在参考温度 T_{re} 下化学反应的反应热. 由于反应在定压下进行，由热力学第一定律(2.3.7)可知，加入或排出的热量等于焓的变化，表示为 $\Delta H_{T_{re}}$，其定义为

$$\Delta H_{T_{re}}=(\text{在 } T_{re} \text{ 下生成物的焓})-(\text{在 } T_{re} \text{ 下反应物的焓})$$

对于反应式(2.5.49)而言，反应热为

$$\Delta H_{T_{re}}=\left(H_{OH}+H_{H}-H_{H_2}-\frac{1}{2}H_{O_2}\right)_{T_{re}} \tag{2.5.50}$$

式中，H_i 为 i 组元单位摩尔焓. 对于用式(2.5.1)表示的一般化学反应式而言，在参考温度下单位摩尔的化学反应热可表示为

$$\boxed{\Delta H_{T_{re}}=\sum_i[(\nu''_i-\nu'_i)H_{Z_i}]_{T_{re}}} \tag{2.5.51}$$

在化学反应流场中反应热是非常重要的，利用 $\Delta H_{T_{re}}$ 可以计算化学能的变化. 关于各种反应的 $\Delta H_{T_{re}}$ 值可从资料中查找或用下一章统计热力学理论进行计算. 当 $\Delta H_{T_{re}}$ 为"+"号时是吸热反应，为"−"号时是放热反应.

最后需要指出，在热力学和化学热力学范围内，热力学特性，如内能 e、焓 h、熵 s、比热 c_p 和 c_v 等，以及化学热力学特性，如平衡常数 K_p、反应热 $\Delta H_{T_{re}}$ 等是没法从理论本身计算的，它们要靠实验来确定. 而统计力学可以弥补这个不足，一些热力学特性可用统计理论计算出来，这些将在下一章讨论.

第3章　高温气体的统计理论和非平衡效应

3.1 引　　言

上一章用经典理论讨论了各热力学变量之间的关系和高温化学反应混合气体的热力学特性.例如,式(2.3.16)给出了化学反应热完全气体混合物 c_p,c_v 和 R 之间的函数关系,但利用该关系并不能算出 c_p 和 c_v 的值,又如式(2.4.14)表示熵 S 与 T 和 p 的关系,然而,要得出 S 值,首先必须知道 c_p 值,经典热力学理论不能从理论上算出 c_p 值,只能通过实验测量获得.采用统计热力学理论可计算出高温平衡反应气体的热力学特性参数,本章的目的就是讨论统计热力学的理论及其结果,这些结果对高温流动的分析是必不可少的.

要精细地分析任何高温流场,首先要知道该流场气体的热力学性质.假定某一高超声速飞行器,周围的流场处于当地热力学平衡和化学平衡,该流场的未知变量及其求解方法可概述为

$$\left.\begin{array}{l}\text{密度 }\rho\\\text{速度 }v\\\text{热焓 }h\end{array}\right\}\text{通过联立连续方程、动量方程和能量方程获得}$$

$$\left.\begin{array}{l}T=T(\rho,h)\\p=p(\rho,h)\end{array}\right\}\text{通过高温空气平衡热力学特性获得}$$

从以上概述可看出,ρ 和 h 这两个热力学变量是根据流场的守恒方程求得的,其余的热力学变量 T,p,e,s 等由已知的 ρ 和 h 就能获得.一般而言,对于平衡气体,它的全部热力学状态变量可由任意两个热力学状态变量唯一确定.现在要解决的问题就是如何通过已知的两个高温平衡气体的热力学状态变量去获得其他的状态变

量.方法有两种:一种是通过实验测量获得,然而,在几千度高温下完成气体的精确实验是很困难的,例如采用激波管或脉冲激光装置可以完成这种高温气体实验,但实验时间非常短(约毫秒量级).另一种方法是用理论方法进行计算.19 世纪末发展起来的统计力学理论和 20 世纪初发展起来的量子理论能成功地用来完成这个计算,并既快又精确地给出高温气体平衡热力学的特性,本章将叙述这些理论,并在此基础上讨论高温气体的非平衡效应.

3.2　统计热力学的基本理论

3.2.1　分子的能量模式

在统计热力学研究中,着眼点在于气体的微观图像:设定气体是由大量独立的分子组成的,然后分析这些分子的性质.例如,把一个分子看作原子的集合,并具有相当复杂的分子内力,以双原子分子为例,其概念如同一个哑铃(见图 3.1(a)),这样的分子有以下几种能量模式:

1) 分子在空间运动,故分子有平动能 $\varepsilon'_{平}$(见图 3.1(b)).这是分子质心运动的动能.由于分子的运动速度在笛卡尔空间坐标系中可分解成 3 个分量:v_x,v_y 和 v_z,因此说,分子平动有 3 个"几何自由度".因为沿每一个坐标方向的运动对分子的总动能都有贡献,所以,也可以称该分子有 3 个"热自由度".

2) 分子在空间绕轴转动,故分子有转动能 $\varepsilon'_{转}$(见图 3.1(c)).这是与分子的转动速度及其转动惯矩有关的转动动能.然而,对双原子分子而言,绕原子核轴线(图 3.1(c)中的 z 轴)的转动惯矩非常小,所以,与 x 和 y 轴的转动相比,z 轴的转动动能可忽略不计.因此说,双原子分子转动仅有两个几何(或两个热)自由度.对多原子分子而言,如果原子处于同一直线上(如图 3.1(d)所示的 CO_2 分子),同样只有两个自由度;如果原子不在同一直线上(如图 3.1(d)所示的 H_2O 分子),则有 3 个转动自由度.

3) 在分子内部,原子相对于平衡位置振动,故分子有振动能 $\varepsilon'_{振}$.对于双原子分子,其振动模式尤如用弹簧连接的两个原子(见图 3.1(e)),振动能由两部分组成:原子在平衡位置来回直线运动的动能和与内分子力(用弹簧表示)有关的势能.因此,双原子分子虽然只有 1 个几何自由度(沿原子核间的轴线方向),但有两个热

自由度，这两个热自由度分别由原子的振动动能和分子内的势能的贡献产生的. 对多原子分子，振动更为复杂，可能出现许多基本的振动模型，因此，可能有很多自由度.

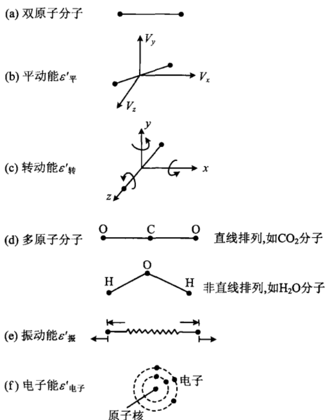


图 3.1 分子的能量模式

4) 分子由原子组成，原子由电子和原子核组成，电子绕原子核运动，故分子有电子能 $\varepsilon'_{电子}$(见图 3.1(f)). 与每一个电子有关的电子能也由两部分组成：一是电子在它的轨道上运动的动能；二是在原子核产生的电磁场中电子所处位置的势能，由于电子运动相当复杂，因此，通常不用几何和热自由度的概念来描述电子能.

综上所述，一个分子的总能量 ε' 是平动、转动、振动和电子能的总和，即

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{平} + \varepsilon'_{转} + \varepsilon'_{振} + \varepsilon'_{电子} \qquad (对分子)$$

对单原子分子而言，只有平动和电子能，即

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{平} + \varepsilon'_{电子} \quad (对原子)$$

量子力学的研究结果表明上述每一种能都是分层的，即它们只能存在于某一不连续的值，如图 3.2 所示. 图中将分子的不同能量模式都表示成梯子式样，用垂直高度来度量它的能量. 以振动能模式为例，最低可能的振动能是 $\varepsilon'_{0振}$，下一个允许能级是 $\varepsilon'_{1振}$，然后依次为 $\varepsilon'_{2振}$、$\varepsilon'_{3振}$、…、$\varepsilon'_{i振}$、…. 由图 3.2 可看出，平动能两个相邻能级的距离非常小，几乎是连续的. 转动能级间的距离较平动能级间的距离大，并且能量越高，能级间的距离越大. 振动能两个相邻能级的距离又比转动能级间的距离大. 不过，与转动不同，随着能量增加，相邻振动能级间靠得越近. 最后，电子能级间的距离显著大于振动能级间的距离，并且，电子能越大，两相邻电子能级的差减小.

图 3.2 中用 $\varepsilon'_{0平}$，$\varepsilon'_{0转}$，$\varepsilon'_{0振}$ 和 $\varepsilon'_{0电子}$ 表示各能量模式所能允许的最低能量. 这些能级定义为分子的基态. 它们相当于绝对温度为 0 K 时气体在理论上所具有的能量，因此，这些值又分别叫做平动、转动、振动和电子能态的零点能. 其中，转动零点能精确地为零，而平动、振动和电子运动的零点能不为零. 这就是说，气体处于理论上的绝对零度时，分子仍有有限的平动和振动能，尽管非常小. 至于电子能，一种普通的看法是绝对零度时仍有电子运动，另一种看法是电子落入原子核中以至于原子消失了. 因此，分子的总零点能 ε'_0 为

$$\varepsilon'_0 = \varepsilon'_{0平} + \varepsilon'_{0振} + \varepsilon'_{0电子}$$

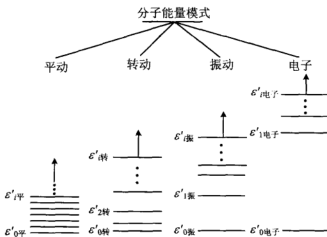


图 3.2　分子能量模式的能级示意图

一般说来只关心零点能以上的分子能量，所以零点能以上的平动、转动、振动

和电子能可分别定义为

$$\varepsilon_{i平}=\varepsilon'_{i平}-\varepsilon'_{0平}$$
$$\varepsilon_{i转}=\varepsilon'_{i转}$$
$$\varepsilon_{i振}=\varepsilon'_{i振}-\varepsilon'_{0振}$$
$$\varepsilon_{i电子}=\varepsilon'_{i电子}-\varepsilon'_{0电子}$$

由此可见，一个分子的总能 ε'_i 可写成

$$\varepsilon'_i=\varepsilon_{i平}+\varepsilon_{i转}+\varepsilon_{i振}+\varepsilon_{i电子}+\varepsilon'_0$$

对单原子分子，其总能可写成

$$\varepsilon'_i=\varepsilon_{i平}+\varepsilon_{i电子}+\varepsilon'_0$$

以上说明了分子能级的定义和概念. 现在再介绍能态的概念. 量子力学发现分子不仅与它们的能量有关，还与角动量有关. 角动量是矢量，因此还与角动量的方向有关. 例如，图 3.3 所示的分子转动，有 3 个不同的角动量矢量方向，并假定每一个方向上的分子能相同，量子力学表明分子角动量方向也是分级的，即只能指向某些确定的方向. 在图示的 3 种情况下，量子力学发现转动能相同，但转动动量方向不同. 电子能也是如此，具有相同能级的电子能，由于电子角动量方向不同也能区分出不同的能态. 总之，对任何已知的能级 ε'_i，可存在许多不同的状态，虽然不同状态下的能量相同. 这些状态称为已知能级 ε'_i 的简并度，用 g_i 表示. 任一给定分子的 g_i 值可根据量子力学理论给出，或通过光谱测量获得.



图 3.3　同一能级不同能态的说明

现在考虑一个由 N 个分子组成的系统. 定义 N_j 为能级的粒子数，即处于 ε'_j 能级的分子数. 显然

$$N=\sum_j N_j \tag{3.2.1}$$

能级不同，N_j 值也不同. 这一组数值各异的 N_j 值称为粒子数分布. 由于分子相互碰撞，将有部分分子的能级发生变化，相应地，N_j 值也将随时间而变化，因而，其宏观状态也随之改变. 令 E 为系统的总能量，并有

$$E=\sum_j \varepsilon'_j N_j \tag{3.2.2}$$

一个能量为 E、分子数为 N 的系统，有一系列的能级：$\varepsilon'_0,\varepsilon'_1,\cdots,\varepsilon'_j,\cdots$. 每一个能级的简并度为 $g_0,g_1,\cdots,g_j,\cdots$. 在某一给定时刻，各能级的粒子数为 $N_0,N_1,\cdots,N_j,\cdots$，由此，构成一种宏观状态. 在下一个时刻，由于分子相互碰撞，原来的 N_j 值可能改变，并形成一组新的粒子数分布，用 N'_j 表示. N'_j 值对应于另一种宏观态. 经过一段时间以后，将有一组特殊的 N_j^* 值频繁出现，该 N_j^* 值称为最可几分布，它所对应的特殊宏观状态就是最可几宏观状态，或者说系统处于热力学平衡，这就是统计力学所定义的热力学平衡. 因此，统计热力学的中心问题是：已知

$$N_j\left(N=\sum_j N_j\right) \quad 和 \quad E=\sum_j \varepsilon'_j N_j$$

求它的最可几宏观状态. 为了解决这个问题，需要补充一个关于宏观状态的定义. 图 3.4 表示一个给定的宏观状态，为了便于说明，假定 $N_0=2,N_1=5,N_2=3$ 等，用一组垂直排列的小方格表示每个能级的简并度，例如，对 ε'_1，简并度 $g_1=6$（有 6 个小方格），对每一个不同的能态有相同的能量. 在 ε'_1 能态中，有 5 个分子（$N_1=5$），在某一时刻，5 个分子分别占据 g_1 中上面 3 个和下面 2 个方格，其中，第 4 个方格是空的，即该时刻没有由第 4 格表示的能态. 分子分布于合适的方格中确定了系统的一种微观状态，如图 3.4 中微观态 Ⅰ 所示. 在后一时刻，分子的能态分布发生了变化，如图3.4 Ⅱ 所示，这代表另一种微观状态. 这两种情况，各能级的分子数相同，

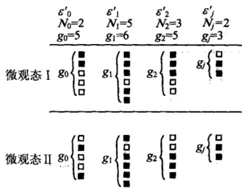


图 3.4　微观状态的说明

只是各能级的简并度的状态不同. 由此可见，任何一个宏观状态可能有许多不同的微观状态，这取决于分子所处的简并度状态. 在任一给定的分子系统中，由于分子碰撞，其微观状态是不断变化的. 统计热力学的主要假设是系统的每一个微观状态的出现几率是同等的. 其微观态几率最大的宏观状态就是最可几宏观态，图 3.5 是微观态出现的数目随宏观态的变化曲线，图中有一个特殊的宏观态 D，它就是最可

几宏观态，对应于系统热力学平衡态. 因此，只要能算出微观态的数目，就能找到最可几宏观态，相应地，系统的平衡热力学特性就能计算出来.

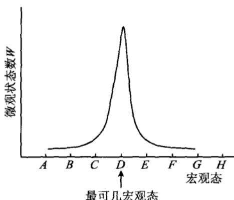


图 3.5　最可几宏观态的说明

3.2.2　系统的微观状态数

下面叙述微观状态数的计算方法. 我们知道分子和原子是由基本粒子：电子、质子和中子组成，两种不同分子和原子的区别在于它们的基本粒子数不同.

玻色子(Bosen)：基本粒子数为偶数的分子或原子称为玻色子，它遵循玻色-爱因斯坦统计法.

费米子(Fermion)：基本粒子数为奇数的分子或原子称费米子，它遵循费米-狄拉克统计法.

以上两种分子和原子的主要区别是：对玻色子，任一简并态中分子的数目不受限制；对费米子，在任一时刻的任一简并态中只能有一个分子(或者没有分子). 这一区别对气体微观态的计算有重要影响.

首先讨论玻色-爱因斯坦统计法. 考虑 ϵ'_j 能级，该能级有 g_j 个简并态和 N_j 个分子，其分布图表示为

简并度	g_1	g_2	g_3	g_4	…	g_j
分子数	xxx	xx		x		xx

该图表示 N_j 个分子在各简并度中的分布，例如，在 g_1 中有 3 个分子，在 g_2 中有 2 个分子等等. 图中，x 表示分子，用一竖线将各简并度隔开. 分子如图示的分布代表一种确定的微观态. 如果有 1 个分子从 g_1 中移动到 g_2 中，则形成另一种微观态. 显然，所有不同微观态的总数为

$$[N_j+(g_j-1)]!$$

这是 N_j 个分子和 (g_j-1) 种划分（即 $(j-1)$ 条竖线）所能形成的不同组合数. 然而，这些分子是不可辨别的，N_j 个分子有 $N_j!$ 种排列；同样，(g_j-1) 种划分也是不可辨别的，故有 $(g_j-1)!$ 种排列. 这些不同的排列并不改变上述分布图的性质，可见，有 $(g_j-1)!N_j!$ 种不同的排列能产生相同的分布图，即相同的微观态. 这样，N_j 个不可区分的分子分布于 g_j 上所能形成的不同状态数为

$$\frac{(N_j+g_j-1)!}{N_j!(g_j-1)!}$$

这就是具有 N_j 个分子的 ε'_j 能级中由不同组合所产生的不同微观态的数目.

对一已知的宏观态，只要将所有能级的微观态数联乘，就可得到总微观态数，用 W 表示，则有

$$W=\prod_j \frac{(N_j+g_j-1)!}{N_j!(g_j-1)!} \tag{3.2.3}$$

可见，W 是 N_j 的函数，即 $W=W(N_1,N_2,\cdots,N_j,\cdots)$. W 称为热力学概率，它是对系统“无序”(disorder)性的量度. 只要分子是玻色子，就可由式(3.2.3)求得某一给定宏观态中的微观态数.

再讨论费米-狄拉克统计法. 对费米子而言，任一时刻在任一已知简并态中仅能有一个分子，即上述分布图中每一个简并态上不能多于 1 个分子，这无疑需要 $g_j\geqslant N_j$. 取 1 个分子置于一个简并态中，则有 g_j 种选择；取下 1 个分子置于其余的简并态中，这时只有 (g_j-1) 种选择，依此类推，可以得到 N_j 个粒子分布于 g_j 个简并态中的可能数目为

$$g_j(g_j-1)(g_j-2)\cdots[g_j-(N_j-1)]=\frac{g_j!}{(g_j-N_j)!}$$

由于 N_j 个分子是不可辨别的，故有 $N_j!$ 种选择而不改变上述分布图的性质，因此，ε'_j 能级中由于不同组合形成的不同微观态的数目为

$$\frac{g_j!}{(g_j-N_j)!N_j!}$$

考虑所有能级，则费米子宏观态的总微观态数为

$$W=\prod_j \frac{g_j!}{(g_j-N_j)!N_j!} \tag{3.2.4}$$

如果某一气体各能级上的粒子数分布是确定的，即已知某一确定宏观态的一组 N_j 值，则由式(3.2.3)或(3.2.4)可分别计算玻色子或费米子宏观态的微观状态数. 由于 W 是 N_j 的函数，因此，不同的宏观态有不同的 W 值，参看图 3.5，其中有一个 W 值为最大值的宏观态，称为最可几宏观态.

3.2.3 最可几宏观态

微观态数 W 为最大值 W_{max}时的状态定义为最可几宏观态. 求解最可几宏观态就是求解一组特定的 N_j 值,它使得 W 值为最大值.

首先考虑玻色子. 由式(3.2.3),有

$$\ln W = \sum_j [\ln(N_j + g_j - 1)! - \ln(g_j - 1)! - \ln N_j!] \tag{3.2.5}$$

由于一个分子的能量由平动、转动、振动和电子能组成,并且相同能量有许多简并态,因此,可认为 $N_j \gg 1$ 和 $g_j \gg 1$. 这样,$N_j + g_j - 1 \approx N_j + g_j$,$g_j - 1 \approx g_j$,根据斯特林(Sterling)公式

$$\ln a! = a\ln a - a \tag{3.2.6}$$

那么,式(3.2.5)变成

$$\ln W = \sum_j [(N_j + g_j)\ln(N_j + g_j) - (N_j + g_j) - g_j \ln g_j + g_j - N_j \ln N_j + N_j]$$

整理后可得

$$\ln W = \sum_j \left[N_j \ln\left(1 + \frac{g_j}{N_j}\right) + g_j \ln\left(\frac{N_j}{g_j} + 1\right) \right] \tag{3.2.7}$$

计算 W 的极值,就是求解

$$\mathrm{d}(\ln W) = 0 \tag{3.2.8}$$

根据微分法则,对式(3.2.7)求导数,有

$$\mathrm{d}(\ln W) = \frac{\partial(\ln W)}{\partial N_0}\mathrm{d}N_0 + \frac{\partial(\ln W)}{\partial N_1}\mathrm{d}N_1 + \cdots + \frac{\partial(\ln W)}{\partial N_j}\mathrm{d}N_j \tag{3.2.9}$$

联合以上两式,可得

$$\mathrm{d}(\ln W) = \sum_j \frac{\partial(\ln W)}{\partial N_j}\mathrm{d}N_j = 0 \tag{3.2.10}$$

根据式(3.2.7),有

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_j} = \ln\left(1 + \frac{g_j}{N_j}\right) \tag{3.2.11}$$

因此,将式(3.2.11)代入式(3.2.10),得

$$\mathrm{d}(\ln W) = \sum_j \left[\ln\left(1 + \frac{g_j}{N_j}\right)\right]\mathrm{d}N_j = 0 \tag{3.2.12}$$

式(3.2.12)中的 N_j 并不是完全独立的变量,它受到两种物理上的制约

$$\text{第一}, N = \sum_j N_j = \text{常数}, \text{因此}, \sum_j \mathrm{d}N_j = 0 \tag{3.2.13}$$

$$\text{第二}, E = \sum_j \varepsilon'_j N_j = \text{常数}, \text{因此}, \sum_j \varepsilon'_j \mathrm{d}N_j = 0 \tag{3.2.14}$$

令 α 和 β 为拉格朗日(Lagrange)系数，式(3.2.13)和(3.2.14)可写成

$$-\sum_j \alpha \mathrm{d}N_j = 0 \tag{3.2.15}$$

$$-\sum_j \beta \varepsilon'_j \mathrm{d}N_j = 0 \tag{3.2.16}$$

将式(3.2.12)、(3.2.15)和(3.2.16)相加，则有

$$\sum_j \left[\ln\left(1+\frac{g_j}{N_j}\right)-\alpha-\beta\varepsilon'_j\right]\mathrm{d}N_j = 0 \tag{3.2.17}$$

按照拉格朗日乘数法则，α 和 β 的定义是式(3.2.17)的方括号中的项为零，即

$$\ln\left(1+\frac{g_j}{N_j}\right)-\alpha-\beta\varepsilon'_j=0 \quad 或 \quad 1+\frac{g_j}{N_j}=\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon'_j}$$

或

$$N_j^* = \frac{g_j}{\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon'_j}-1} \tag{3.2.18}$$

式中，上标星号表示 W 为 $W_{\max}$ 时所对应的 N_j 值，N_j^* 则对应于 ε'_j 能级上粒子的最可几分布. 式(3.2.18)给出了玻色子的最可几宏观态. 对所有的能级由式(3.2.18)可获得一组 N_j 值，即

$$N_0^*, N_1^*, N_2^*, \cdots, N_j^*, \cdots$$

对费米子，从方程(3.2.4)出发，采用与上述相似的推导方法，得到的最可几分布为

$$N_j^* = \frac{g_j}{\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon'_j}+1} \tag{3.2.19}$$

该式与式(3.2.18)的区别仅在于分母中为加号.

3.2.4　玻尔兹曼分布

在极低温度下，比如低于 5 K，系统中的分子挤在一起，处于或接近于最小能级，低能级的简并态集中了大量分子，其结果使式(3.2.18)和(3.2.19)之间有显著的区别. 相反，在高温下，分子分布于许多能级上，通常非常稀疏，以至于 $N_j \ll g_j$，对于这种情形，由式(3.2.18)和(3.2.19)可看出，其分母必然非常大，即有

$$\mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon'_j}-1 \gg 1 \quad 和 \quad \mathrm{e}^{\alpha}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon'_j}+1 \gg 1$$

因此，在很高温度下，分母中的 1 可忽略，这样，式(3.2.18)和(3.2.19)简化成

$$\boxed{N_j^* = g_j \mathrm{e}^{-\alpha}\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon'_j}} \tag{3.2.20}$$

这种极限情况称为玻尔兹曼极限，而式(3.2.20)称为**玻尔兹曼分布**. 在所有气体动力学问题中，温度通常远大于 5 K，因此，玻尔兹曼分布对我们所关心的问题均是适

用的，以下将采用式(3.2.20)，而不用式(3.2.18)和(3.2.19).

现在讨论式(3.2.20)中的 α 和 β. β 的表达式为

$$\beta=\frac{1}{kT}$$

其中，k 为玻尔兹曼常数，T 为系统的温度，该式的推导见下一节. 将上式代入式(3.2.20)，可得

$$N_j^*=g_j e^{-\alpha} e^{-\epsilon'_j/(kT)} \tag{3.2.21}$$

为了得出 α 的表达式，利用 $N=\sum_j N_j^*$，有

$$N=\sum_j g_j e^{-\alpha} e^{-\epsilon'_j/(kT)}=e^{-\alpha}\sum_j g_j e^{-\epsilon'_j/(kT)}$$

或

$$e^{-\alpha}=N/\sum_j g_j e^{-\epsilon'_j/(kT)} \tag{3.2.22}$$

将该式代入式(3.2.21)，得

$$N_j^*=N\frac{g_j e^{-\epsilon'_j/(kT)}}{\sum_j g_j e^{-\epsilon'_j/(kT)}} \tag{3.2.23}$$

该式给出的玻尔兹曼分布非常重要，它是系统在所有能级 ϵ'_j 上分子的最可几分布. 另外，由于 $\epsilon'_j=\epsilon_j+\epsilon_0$，所以式(3.2.23)也可用 ϵ_j 写出，即

$$\frac{e^{-\epsilon'_j/(kT)}}{\sum_j g_j e^{-\epsilon'_j/(kT)}}=\frac{e^{-\epsilon_0/(kT)}e^{-\epsilon_j/(kT)}}{e^{-\epsilon_0/(kT)}\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/(kT)}}=\frac{e^{-\epsilon_j/(kT)}}{\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/(kT)}}$$

这样，式(3.2.23)变成

$$N_j^*=N\frac{g_j e^{-\epsilon_j/(kT)}}{\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/(kT)}} \tag{3.2.24}$$

式中，ϵ_j 为零点能以上的能量. 最后，定义一个配分函数(partition function)：$Q\equiv\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/(kT)}$，则式(3.2.24)表示的玻尔兹曼分布变成

$$N_j^*=Ng_j e^{-\epsilon_j/(kT)}/Q \tag{3.2.25}$$

在统计热力学中配分函数是非常有用的量，它是体积 V 和系统温度 T 的函数，这在以后讨论.

式(3.2.25)给出的玻尔兹曼分布告诉我们，由 N 个粒子组成的系统，当已知 V 和 T，并处于热力学平衡时，在每一个能级 ϵ_j 中有多少分子或原子.

3.2.5 用配分函数计算热力学特性

对高温气体，可用上述理论计算其热力学特性. 比如内能 E，它是最基本，也是

最重要的热力学变量.根据微观观点,在一个平衡系统中,其内能为

$$E = \sum_j \varepsilon_j N_j^* \tag{3.2.26}$$

式中的 E 是指零点能以上的内能.联合式(3.2.25)和(3.2.26),可得

$$E = \sum_j \varepsilon_j N g_j \mathrm{e}^{-\varepsilon_j/(kT)}/Q = \frac{N}{Q}\sum_j g_j \varepsilon_j \mathrm{e}^{-\varepsilon_j/(kT)} \tag{3.2.27}$$

根据配分函数的定义

$$Q \equiv \sum_j g_j \mathrm{e}^{-\varepsilon_j/(kT)} = f(V,T)$$

有

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{kT^2}\sum_j g_j \varepsilon_j \mathrm{e}^{-\varepsilon_j/(kT)}$$

或

$$\sum_j g_j \varepsilon_j \mathrm{e}^{-\varepsilon_j/(kT)} = kT^2\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v \tag{3.2.28}$$

将该式代入式(3.2.27),得

$$E = \frac{N}{Q}kT^2\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v \quad 或 \quad E = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v \tag{3.2.29}$$

这就是由 N 个分子或原子组成的系统的内能.

对单位摩尔而言,$N=N_A$,并且 $N_A k=\hat{R}$,那么,1 个摩尔的内能为

$$E = \hat{R}T^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v \tag{3.2.30}$$

在气体动力学中,更常用的是单位质量的强度量,而不是单位摩尔强度量.令一个分子的质量为 m,N 个分子组成的系统的质量为 $\mathscr{M}=Nm$,因此单位质量的内能 e 为

$$e = \frac{E}{\mathscr{M}} = \frac{NkT^2}{Nm}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v \tag{3.2.31}$$

由于 $k/m=R$,所以式(3.2.31)变成

$$e = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v \tag{3.2.32}$$

单位质量焓的定义为

$$h = e + pv = e + RT$$

根据式(3.2.32),则有

$$h = RT + kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v \tag{3.2.33}$$

公式(3.2.32)和(3.2.33)为混合型方程,它由热力学变量 e,h,T 和统计热力

学变量Q所组成.其他热力学变量也可有类似的表达式.

下面将建立经典热力学与统计热力学之间的联系.以热力学变量熵S为例,在第2.4节中用经典观点给出了S的定义,现在将熵的概念推广为系统无序性的量度.什么是热力学系统的"无序"(disorder)?以压力和温度对空气的无序性的影响可方便地建立系统无序性的概念.先讨论压力的影响.在一个大气压下,空气分子之间的平均距离约为分子直径的10倍,现在要在某一确定的体积中寻找速度为300 m/s的分子,如果将压力增大到10个大气压,这时分子间的平均距离约为分子直径的5倍.在后一种情况下,只要在较小的体积中来寻找速度为300 m/s的分子,与前者相比较为容易,这表明压力较高的系统具有较高的有序状态或较低的无序状态.再看温度的影响,如果只增加空气的温度,则分子运动加快.这时要寻找某种特定的分子,由于运动变快而变得较难,这表明温度较高的系统具有较高的无序性.结合熵与无序性的关系,显然,随着压力增大,熵S减小;随着温度升高,熵亦增加,这种影响趋势由式(2.4.5)和(2.4.14)可得到证实.由此,可将系统的无序性与经典的熵的定义联系起来.就统计热力学而言,系统无序的指标就在于微观态的概念.具有一定微观态数的系统对应于一定的无序度,微观态数越多,无序性越大.这样,可在熵S和最大微观态数W_{max}之间建立一种函数关系,即

$$S = S(W_{max}) \tag{3.2.34}$$

如果两个系统分别为S_1, W_1和S_2, W_2,将这两个系统相加,其熵为(S_1+S_2),但两个系统结合后的热力学几率是两个系统各自几率的乘积W_1W_2.因为第1个系统的每一个微观态在结合后的系统中仍能存在.由此可见式(3.2.34)应该具有如下形式

$$S = (\text{常数})\ln W_{max} \tag{3.2.35}$$

该式是玻尔兹曼首先设定的,式中的常数用他的名字命名,即

$$S = k\ln W_{max} \tag{3.2.36}$$

式中,k就是著名的玻尔兹曼常数.方程(3.2.36)是连接经典热力学(以熵S为代表)与统计热力学(以微观态数W为代表)之间的桥梁.

对于$N_j \ll g_j$的情况,将上一节得到的W_{max}值代入方程(3.2.36),考虑到$x \ll 1$时,$\ln(1+x) \approx x$,那么,玻尔兹曼极限情况下的方程(3.2.7)变成

$$\ln W = \sum_j \left(N_j \ln \frac{g_j}{N_j} + N_j \right) = \sum_j N_j \left(\ln \frac{g_j}{N_j} + 1 \right) \tag{3.2.37}$$

考虑到W为W_{max}时,N_j为$N_j{}^*$,由用β表示的式(3.2.20)和(3.2.25),有

$$N_j{}^* = \frac{N}{Q} g_j e^{-\beta\epsilon_j}$$

或

$$\frac{g_j}{N_j^*}=\frac{Q}{N}\mathrm{e}^{\beta\varepsilon_j} \tag{3.2.38}$$

将式(3.2.38)代入式(3.2.37)，得

$$\ln W_{\max}=\sum_j N_j^*\ln\frac{Q}{N}+\sum_j N_j^*+\sum_j N_j\beta\varepsilon_j$$

或

$$\ln W_{\max}=\sum_j N_j^*\ln\frac{Q}{N}+N+\beta E$$

或

$$\ln W_{\max}=N\left(\ln\frac{Q}{N}+1\right)+\beta E \tag{3.2.39}$$

将式(3.2.39)代入式(3.2.36)，可得

$$S=kN\left(\ln\frac{Q}{N}+1\right)+k\beta E \tag{3.2.40}$$

上一节引入 β 时将其视为未知的，现在可证明 $\beta=\frac{1}{kT}$. 结合热力学经典关系式(2.3.3)、(2.4.1)和(2.4.2)，对可逆过程有

$$T\mathrm{d}S=\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V \tag{3.2.41}$$

求偏导数，可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_v=\frac{1}{T} \tag{3.2.42}$$

类似地，由式(3.2.40)，可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_v=k\beta \tag{3.2.43}$$

由以上两式的右边相等，证得

$$\beta=\frac{1}{kT} \tag{3.2.44}$$

代入式(3.2.40)，可改写成

$$S=kN\left(\ln\frac{Q}{N}+1\right)+\frac{E}{T} \tag{3.2.45}$$

再将式(3.2.29)代入上式，最后得

$$S=kN\left(\ln\frac{Q}{N}+1\right)+kNT\left(\frac{\partial\ \ln Q}{\partial T}\right)_v \tag{3.2.46}$$

该式就是统计热力学中用 Q 表示的熵的表达式.

下面讨论压力的表达式. 由式(3.2.41),可得下列偏导数

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p \tag{3.2.47}$$

对单一化学组元的热完全气体而言,$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=0$,这样,上式变成

$$p=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{3.2.48}$$

将式(3.2.45)对 V 求偏导数,有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=kN\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T=kN\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \tag{3.2.49}$$

将上式代入式(3.2.48),可得

$$p=kNT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \tag{3.2.50}$$

该式就是统计热力学中用 Q 表示的压力的表达式.

上述关于 E,e,h,S 和 p 的统计热力学表达式中,关键因子是配分函数 Q,只要求得 $Q(V,T)$,就可算出各热力学状态变量.

3.2.6 配分函数 $Q(V,T)$

配分函数的定义为

$$Q \equiv \sum_j g_j \mathrm{e}^{-\varepsilon_j/(kT)}$$

要计算 Q,则需要关于能级 ε_j 的表达式. 下面介绍量子力学对平动、转动、振动和电子能级的表达式.

一个分子的总能为

$$\varepsilon'=\varepsilon'_{平}+\varepsilon'_{转}+\varepsilon'_{振}+\varepsilon'_{电子}$$

其中,平动能 $\varepsilon'_{平}$ 为

$$\varepsilon'_{平}=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1{}^2}{a_1^2}+\frac{n_2{}^2}{a_2^2}+\frac{n_3{}^2}{a_3^2}\right)$$

式中,n_1,n_2,n_3 为量子数,n 为正整数;a_1,a_2,a_3 为系统的线尺度,它们可视为立方体的 3 个边长;m 为分子的质量;h 为普朗克(Planck)常数($h = 6.62196\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$).

转动能 $\varepsilon'_{转}$ 为

$$\varepsilon'_{转}=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)$$

式中,I 为分子的惯性矩,J 为转动量子数,并有 $J=0,1,2,\cdots$. 振动能 $\varepsilon'_{振}$ 为

$$\varepsilon'_{振} = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

式中，ν 为分子的振动频率，n 为振动量子数，并且 $n=0,1,2,\cdots$. 对于电子能 $\varepsilon'_{电子}$ 还没有简单的表达式. 已知分子的 I 和 ν 值可通过光谱测量获得. 从以上表达式可看出，只有 $\varepsilon'_{平}$ 与系统的尺度有关.

与最小量子数所对应的能量定义为零点能，它们分别为

$$\varepsilon_{平0} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{1}{a_1^2}+\frac{1}{a_2^2}+\frac{1}{a_3^2}\right)$$

$$\varepsilon_{转0} = 0$$

$$\varepsilon_{振0} = \frac{1}{2}h\nu$$

$\varepsilon'_{电子0}$ 还没有表达式，其值为有限值.

零点能以上的能量分别为

$$\varepsilon_{平} = \varepsilon'_{平} - \varepsilon_{平0} \approx \frac{h^2}{8m}\left(\frac{{n_1}^2}{a_1^2}+\frac{{n_2}^2}{a_2^2}+\frac{{n_3}^2}{a_3^2}\right)$$

$$\varepsilon_{转} = \varepsilon'_{转} - \varepsilon_{转0} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)$$

$$\varepsilon_{振} = \varepsilon'_{振} - \varepsilon_{振0} = nh\nu$$

$$\varepsilon_{电子} = \varepsilon'_{电子} - \varepsilon_{电子0}$$

零点能以上的总能量 ε 为

$$\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon_0 = \varepsilon_{平} + \varepsilon_{转} + \varepsilon_{振} + \varepsilon_{电子}$$

称为可感能. 当 $T=0\ \mathrm{K}$ 时，$\varepsilon=0$.

由式(3.2.24)和(3.2.25)可知，Q 是用可感能定义的，因此

$$Q = \sum_i\sum_J\sum_n\sum_l g_i g_J g_n g_l \exp\left[-\frac{1}{kT}(\varepsilon_{i平}+\varepsilon_{J转}+\varepsilon_{n振}+\varepsilon_{l电子})\right]$$

或

$$\begin{aligned} Q &= \left[\sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i平}}{kT}\right)\right]\left[\sum_J g_J \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J转}}{kT}\right)\right] \\ &\quad \cdot\left[\sum_n g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_{n振}}{kT}\right)\right]\left[\sum_l g_l \exp\left(-\frac{\varepsilon_{l电子}}{kT}\right)\right] \\ &= Q_{平}\ Q_{转}\ Q_{振}\ Q_{电子} \end{aligned} \tag{3.2.51}$$

这样，对 Q 的计算变成分别对 $Q_{平}$，$Q_{转}$，$Q_{振}$ 和 $Q_{电子}$ 的计算，兹分述如下.

首先考虑 $Q_{平}$

$$Q_{平} = \sum_i g_{i平} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i平}}{kT}\right)$$

该和式是对所有的平动能级求和，而每个能级有 g_i 个状态，因此，实际上是对全部能态求和，因此，可写成

$$Q_{平} = \sum_{n_1=1}^{\infty}\sum_{n_2=1}^{\infty}\sum_{n_3=1}^{\infty}\exp\left[-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_1{}^2}{a_1^2}+\frac{n_2{}^2}{a_2^2}+\frac{n_3{}^2}{a_3^2}\right)\right] \tag{3.2.52}$$

由于平动能级之间的间距很小，上式中的 3 个和式随 n 的变化曲线几乎是连续的. 因此，可用积分代替求和，其结果为

$$Q_{平} = a_1\,\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}a_2\,\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}a_3\,\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}$$

或

$$Q_{平} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V \tag{3.2.53}$$

式中，$V=a_1a_2a_3$，为系统的体积.

转动配分函数 $Q_{转}$. 利用量子力学的结果 $g_J=2J+1$，因此

$$Q_{转} = \sum_J g_J\exp\left(-\frac{\varepsilon_J}{kT}\right) = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}J(J+1)\right]$$

这里也用积分代替求和，有

$$Q_{转} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \tag{3.2.54}$$

振动配分函数 $Q_{振}$. 对双原子分子而言，根据量子力学可知所有能级的 $g_n=1$，这样

$$Q_{振} = \sum_n g_n e^{-\varepsilon_n/(kT)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/(kT)}$$

这是一个简单的几何级数，其结果为

$$Q_{振} = \frac{1}{1-e^{-h\nu/(kT)}} \tag{3.2.55}$$

电子配分函数 $Q_{电子}$. 至今还没有与以上 3 个配分函数表达式相类似的结果，只有一般表达式，即

$$Q_{电子} = \sum_{l=0}^{\infty} g_l e^{-\varepsilon_l/(kT)} = g_0 + g_1 e^{-\varepsilon_1/(kT)} + g_2 e^{-\varepsilon_2/(kT)} + \cdots \tag{3.2.56}$$

式(3.2.53)～(3.2.56)建立了 Q 与 T 和 V 的函数关系.

3.3　平衡化学反应气体的热力学特性

上一节讨论的目的在于计算高温化学反应气体的热力学性质. 这一节将介绍用统计热力学理论计算平衡化学反应气体热力学变量的方法.

3.3.1　单一组元气体的热力学特性

首先计算单位质量的内能 e. 内能由分子的平动、转动、振动和电子能 4 部分的贡献所组成,每一部分的贡献分别为:

平动能 $e_{平}$:根据式(3.2.53),有

$$\ln Q_{平}=\frac{3}{2}\ln T+\frac{3}{2}\ln\frac{2\pi mk}{h^2}+\ln V$$

因此

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{平}}{\partial T}\right)_v=\frac{3}{2}\frac{1}{T} \tag{3.3.1}$$

将式(3.3.1)代入式(3.2.32),可得

$$e_{平}=RT^2\frac{3}{2}\frac{1}{T}=\frac{3}{2}RT \tag{3.3.2}$$

转动能 $e_{转}$:利用式(3.2.54),有

$$\ln Q_{转}=\ln T+\ln\frac{8\pi^2 Ik}{h^2}$$

这样

$$\frac{\partial \ln Q_{转}}{\partial T}=\frac{1}{T} \tag{3.3.3}$$

将式(3.3.3)代入式(3.2.32),可得

$$e_{转}=RT \tag{3.3.4}$$

振动能 $e_{振}$:根据式(3.2.55),有

$$\ln Q_{振}=-\ln(1-\mathrm{e}^{-h\upsilon/(kT)})$$

这样

$$\frac{\partial \ln Q_{振}}{\partial T}=\frac{h\nu/(kT^2)}{\mathrm{e}^{h\nu/(kT)}-1} \tag{3.3.5}$$

将式(3.3.5)代入式(3.2.32),可得

$$e_{振}=\frac{h\nu/(kT)}{e^{h\nu/(kT)}-1}RT \tag{3.3.6}$$

现在用分子运动论的经典理论检查上述结果. 分子运动论的能量均分原理认为分子的每一个热运动自由度对分子能的贡献为$\frac{1}{2}kT$或对单位质量气体能量的贡献为$\frac{1}{2}RT$. 分子或原子的平动有3个热自由度,因此,按能量均分原理,单位质量气体的平动能是$\frac{3}{2}RT$,这与根据近代统计热力学理论得到的结果(见式(3.2.2))是完全一致的. 类似地,双原子分子有2个转动热自由度,按经典理论,其转动能$e_{转}=2\left(\frac{1}{2}RT\right)$,这与式(3.3.4)也是一致的. 然而,对双原子分子的振动自由度而言,如果认为是2个热自由度,按经典分子运动论的能量均分原理,其振动能应为$e_{振}=2\left(\frac{1}{2}RT\right)$,这个结果与式(3.3.6)是不同的. 事实上,除了$T\to\infty$时,因子$(h\nu/(kT))/(e^{h\nu/(kT)}-1)\to 1$以外,通常该因子均小于1,也就是说$e_{振}<RT$. 这是经典热力学与量子力学的主要区别. 经典热力学的结果是基于对宏观物理现象的观察,没有考虑分子的微观世界. 因此,现在能量均分原理已被量子理论所替代. 式(3.3.6)是描述振动能的合理表达式.

综上所述,单位质量的可感内能e可表示为:

1) 对单原子气体,内能e为平动能和由光谱直接测定的电子能之和,即

$$e=\frac{3}{2}RT+e_{电子} \tag{3.3.7}$$

2) 对双原子分子气体,内能e为

$$e=\frac{3}{2}RT+RT+\frac{h\nu/(kT)}{e^{h\nu/(kT)}-1}RT+e_{电子} \tag{3.3.8}$$

定容比热的定义为$c_v\equiv(\partial e/\partial T)_v$,对单原子气体,由式(3.3.7),可得

$$c_v=\frac{3}{2}R+\frac{\partial e_{电子}}{\partial T} \tag{3.3.9}$$

对双原子分子气体,由式(3.3.8),可得

$$c_v=\frac{3}{2}R+R+\frac{(h\nu/(kT))^2 e^{h\nu/(kT)}}{(e^{h\nu/(kT)}-1)^2}R+\frac{\partial e_{电子}}{\partial T} \tag{3.3.10}$$

鉴于上述结果,可得到几个重要的结论:

1) 式(3.3.7)~(3.3.10)表明,e和c_v仅为温度的函数,这正是上一章定义的

无化学反应热完全气体的情形，即

$$e=f_1(T) \quad 和 \quad c_v=f_2(T)$$

由统计热力学获得的这个结果，在计算微观态时已假定分子是独立的(即不计内分子力)，每一微观态均以同等的几率出现. 如果计及内分子力，将有不同结果.

2）如果只有平动和转动能，则有

$$c_v=\frac{3}{2}R \quad (对单原子气体)$$

$$c_v=\frac{5}{2}R \quad (对双原子分子气体)$$

这时，c_v 为常数，这对应于上一章所说的量热完全气体的情形. 对室温空气而言，$c_v=\frac{5}{2}R$，$c_p=c_v+R=\frac{7}{2}R$，所以，比热比 $\gamma=c_p/c_v=1.4$＝常数. 可见，根据统计热力学观点，普通条件下的空气只有平动和转动能，没有明显的振动能. 但是，当空气温度达到或超过 600 K 时，振动能被激发而不能忽略，这时 c_v 须由式(3.3.10)确定，相应地，γ 不为常数，对这种情形的气体动力学问题应该按热完全气体来处理.

3）当 $T\to\infty$时，由式(3.3.10)可知 $c_v\to\frac{7}{2}R$，c_v 又成为常数. 然而，早在这种情况出现之前，气体因高温已出现离解和电离，故 c_v 将随化学反应而变化，下面将讨论这种情形.

4）式(3.3.7)和(3.3.8)给出的是零点能以上的总能量. 事实上统计热力学只能计算可感能或可感焓，一般所讲的零点能是算不出来的. 然而，对化学反应气体而言，零点能是很重要的基本概念.

5）空气的 c_v 随 T 的变化示于图 3.6，由该图可看出，在极低温度(1 K 以下时)，只有平动被完全激发，因此，$c_v=\frac{3}{2}R$. 在 1～3 K 之间，转动能开始起作用；3 K 以上，平动和转动完全激发，这时 $c_v=\frac{5}{2}R$. 600 K 以上，振动能开始起作用，c_v 为变量，直到 2 000 K. 在 2 000 K 以上，开始出现化学反应，c_v 将有更大的变化.

最后，用统计热力学观点讨论完全气体状态方程. 在经典热力学框架内，状态方程是设定的，不能由热力学第一定律获得. 但在统计热力学框架内，可根据第一定律得出状态方程. 由式(3.2.53)～(3.2.56)可看出，配分函数中只有平动配分函数 $Q_{平}$ 依赖于体积 V，因此，由式(3.2.53)有

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial \ln Q_{平}}{\partial V}\right)_T=\frac{1}{V}$$

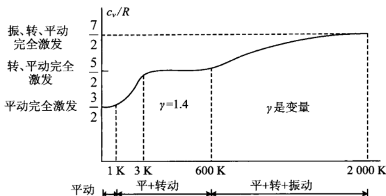


图 3.6 双原子气体的比热随温度的变化

将其代入式(3.2.50),可得

$$p=NkT/V \quad 或 \quad pV=NkT \tag{3.3.11}$$

这与上一章给出的完全气体状态方程相同. 然而这是利用统计热力学的公式直接推导出来的. 值得说明的是,完全气体状态方程不计内分子力,在统计热力学中假定分子是独立和不可区分的,其能态不考虑外部的干扰,这类似于不计内分子力. 如果有内分子力作用于分子,则分子不能认为是独立的,那么以上量子力学的能量表达式将失效.

3.3.2 平衡常数的计算

第 3.3.1 节的讨论只适用于单一组元的气体. 对绝大多数高温气体而言是多组元混合物,在讨论这种气体的统计热力学性质之前,有必要先讨论平衡化学反应气体及其平衡常数的计算方法. 上一章介绍过平衡常数的概念,但用经典热力学观点不能从理论上计算出 K_P 值.

首先考虑由 3 个任意化学组元 A,B 和 AB 组成的混合气体,其化学反应式为



$$AB \rightleftharpoons A+B$$

假定混合气体的体积、压力和温度是给定的,经过相当长的时间后,其成分不再变化,即正向和逆向反应达到平衡. 令 AB,A 和 B 的粒子数分别为 N^{AB},N^{A} 和 N^{B},并且 3 种粒子各自的能级、粒子分布和简并度为

$$\begin{cases}\varepsilon'_0{}^{A},\varepsilon'_1{}^{A},\varepsilon'_2{}^{A},\cdots,\varepsilon'_j{}^{A},\cdots\\ N_0{}^{A},N_1{}^{A},N_2{}^{A},\cdots,N_j{}^{A},\cdots\\ g_0{}^{A},g_1{}^{A},g_2{}^{A},\cdots,g_j{}^{A},\cdots\end{cases}$$

$$\begin{cases}\varepsilon'_0{}^{B},\varepsilon'_1{}^{B},\varepsilon'_2{}^{B},\cdots,\varepsilon'_j{}^{B},\cdots\\ N_0{}^{B},N_1{}^{B},N_2{}^{B},\cdots,N_j{}^{B},\cdots\\ g_0{}^{B},g_1{}^{B},g_2{}^{B},\cdots,g_j{}^{B},\cdots\end{cases}$$

$$\begin{cases}\varepsilon'_0{}^{AB},\varepsilon'_1{}^{AB},\varepsilon'_2{}^{AB},\cdots,\varepsilon'_j{}^{AB},\cdots\\ N_0{}^{AB},N_1{}^{AB},N_2{}^{AB},\cdots,N_j{}^{AB},\cdots\\ g_0{}^{AB},g_1{}^{AB},g_2{}^{AB},\cdots,g_j{}^{AB},\cdots\end{cases}$$

其能级示意图见图 3.7. 在多数情况下，我们并不知道零点能的绝对值，但一般而言，可以知道 $\varepsilon'_0{}^{A}\neq\varepsilon'_0{}^{B}\neq\varepsilon'_0{}^{AB}$. 因此，图中 3 种能级有不同的高度.

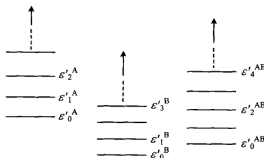


图 3.7　三种组元的能级示意图

图 3.8 是因化学反应引起的零点能的变化，即

$$\Delta\varepsilon_0=(\varepsilon'^{A}_0+\varepsilon'^{B}_0)-\varepsilon'^{AB}_0$$

或叙述为生成物的零点能与反应物的零点能之差.

在 A，B 和 AB 组成的平衡体系中有两个守恒律，一个是总能守恒，即

$$E=E^{A}+E^{B}+E^{AB}=\text{常数} \tag{3.3.12}$$

其中

$$E^{A}=\sum_j N_j^{A}\varepsilon'_j{}^{A}=\sum_j N_j^{A}(\varepsilon_j{}^{A}+\varepsilon_0^{A})$$

$$E^{B}=\sum_j N_j^{B}\varepsilon'_j{}^{B}=\sum_j N_j^{B}(\varepsilon_j{}^{B}+\varepsilon_0^{B})$$

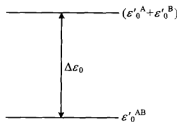


图 3.8　零点能的变化

$$E^{AB}=\sum_j N_j^{AB}\varepsilon'_j{}^{AB}=\sum_j N_j^{AB}(\varepsilon_j{}^{AB}+\varepsilon_0^{AB})$$

另一个是元素的粒子数守恒. 在不发生核反应的情况下，元素 A 的总数是不变的，它包括纯 A 和结合在 AB 中的 A 元素. B 元素也是如此. 因此，有

$$\left.\begin{aligned}\sum_j N_j^{A}+\sum_j N_j^{AB}=N_A=\text{常数}\\ \sum_j N_j^{B}+\sum_j N_j^{AB}=N_B=\text{常数}\end{aligned}\right\}\tag{3.3.13}$$

为了获得化学平衡系统的性质，必须计算系统的最可几宏观态. 其过程与上一节求单一组元系统的方法相同. 由此可得

$$N_j^{A}=N^{A}\frac{g_j^{A}e^{-\varepsilon_j^{A}/(kT)}}{Q^{A}}\tag{3.3.14}$$

$$N_j^{B}=N^{B}\frac{g_j^{B}e^{-\varepsilon_j^{B}/(kT)}}{Q^{B}}\tag{3.3.15}$$

$$N_j^{AB}=N^{AB}\frac{g_j^{AB}e^{-\varepsilon_j^{AB}/(kT)}}{Q^{AB}}\tag{3.3.16}$$

和

$$\frac{N^{A}N^{B}}{N^{AB}}=e^{-\Delta\varepsilon_0/(kT)}\frac{Q^{A}Q^{B}}{Q^{AB}}\tag{3.3.17}$$

式(3.3.14)～(3.3.16)表明，每一个组元都有独自的玻尔兹曼分布. 更重要的是式(3.3.17)，它给出了 A，B 和 AB 混合物中各粒子数量之间的相互关系，称为质量作用定律，它与零点能的改变量 $\Delta\varepsilon_0$ 和各组元的配分函数有关. 在气体动力学中常用分压形式的质量作用定律. 推导如下.

完全气体混合物的状态方程为 $pV=NkT$，任一组元 i 的状态方程为 $p_iV=N_ikT$，这里 p_i 和 N_i 分别为 i 组元的分压和粒子数. 令 N_i 分别为 N^{A}，N^{B} 和 N^{AB}，相应的分压为 p_A，p_B 和 p_{AB}，那么，由组元状态方程可得

$$\frac{N^{A}N^{B}}{N^{AB}}=\frac{p_Ap_B}{p_{AB}}\frac{V}{kT}\tag{3.3.18}$$

代入式(3.3.17)，有

$$\frac{p_Ap_B}{p_{AB}}=\frac{kT}{V}e^{-\Delta\varepsilon_0/(kT)}\frac{Q^{A}Q^{B}}{Q^{AB}}\tag{3.3.19}$$

由于 Q 与 V 成正比(见式(3.2.53))，在上式中消去 V，则有

$$\frac{p_Ap_B}{p_{AB}}=f(T)=K_p(T)\tag{3.3.20}$$

这就是 $AB\rightleftharpoons A+B$ 反应的平衡常数. 在经典热力学中，K_p 用 $\Delta G^{p=1}$ 给出，是一个测量值，而式(3.3.19)是用配分函数和零点能的改变量表示的，是统计热力学的结果.

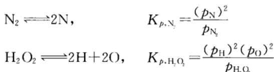
推广以上结果，一般化学反应方程(2.5.1)可简写为

$$\sum_i \nu_i Z_i = 0 \tag{3.3.21}$$

式中，Z_i 为 i 组元的化学符号，ν_i 为 i 组元的计量系数，对生成物为正号，对反应物取负号. 这样，由式(3.3.19)和(3.3.20)得到的平衡常数为

$$K_p(T) \equiv \prod_i p_i^{\nu_i} = \left(\frac{kT}{V}\right)^{\sum_i \nu_i} e^{-\Delta\varepsilon_{0i}/(kT)} \prod_i Q_i \tag{3.3.22}$$

这种形式的质量作用定律对平衡反应混合气体组分的计算非常有用. 例如



$$N_2 \rightleftharpoons 2N, \qquad K_{p,N_2} = \frac{(p_N)^2}{p_{N_2}}$$

$$H_2O_2 \rightleftharpoons 2H + 2O, \qquad K_{p,H_2O_2} = \frac{(p_H)^2 (p_O)^2}{p_{H_2O_2}}$$

3.3.3　多组元平衡化学反应气体的热力学特性

结合以上两节的结果，可计算平衡化学反应气体的热力学特性. 这里集中讨论混合气体的焓值.

单位质量混合气体的焓为

$$h = \sum_i Y_i h_i = \sum_i \eta_i H_i \tag{3.3.23}$$

式中，Y_i 为 i 组元的质量比数，h_i 为 i 组元的单位质量焓，η_i 为 i 组元的摩尔质量比数，H_i 为 i 组元的单位摩尔焓. 混合气体的单位摩尔焓可写为

$$H = \sum_i X_i H_i \tag{3.3.24}$$

式中，X_i 为 i 组元的摩尔比数. H_i 可表示为

$$H_i = (H - E_0)_i + E_{0i} \tag{3.3.25}$$

式中，H_i 为 i 组元单位摩尔的绝对焓，$(H-E_0)_i$ 为 i 组元单位摩尔的可感焓，而 E_{0i} 为 i 组元单位摩尔的零点能. 根据统计热力学，可感焓为

$$(H-E_0)_i = (E-E_0)_i + \hat{R}T$$

参看式(3.3.8)，将单位摩尔的可感能代入上式可得

$$(H-E_0)_i = \frac{3}{2}\hat{R}T + \hat{R}T + \frac{h\nu/(kT)}{e^{h\nu/(kT)}-1}\hat{R}T + \text{电子能} + \hat{R}T \tag{3.3.26}$$

可见可感焓 $(H-E_0)_i$ 仅为 T 的函数. 图 3.9 是式(3.3.25)的示意图. 图中 E_{0i} 为 $T=0$ K 时 i 组元的零点能，尽管在理论上 E_{0i} 很重要，但其绝对值通常不能直接算出或测出. 幸好在气体动力学中并不需要 h 或 H 的绝对值，需要的是 h 或 e 的变化，如处理激波关系，我们的兴趣在于 $(h_2 - h_1)$，又如求解气体动力学流动问题，关心

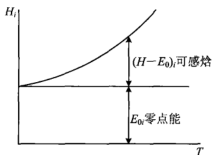


图 3.9 零点能与可感焓的比较

的是焓的导数 $\partial h/\partial x$、$\partial h/\partial y$、$\partial h/\partial z$、$\partial h/\partial t$，由于 E_{0i} 为常数，在这些导数中，E_{0i} 的导数为零. 设流场中两个不同位置 1 和 2 处的焓值分别为 h_1 和 h_2，根据式(3.3.23)有

$$h_1=\sum_i(\eta_i H_i)_1=\sum_i[\eta_i(H-E_0)_i]_1+\sum_i(\eta_i E_{0i})_1$$

或

$$h_1=(h_{可感})_1+(e_0)_1 \tag{3.3.27}$$

式中 $(h_{可感})_1$ 和 $(e_0)_1$ 分别是位置 1 处单位质量的可感焓和零点能. 同样，在位置 2 处有

$$h_2=\sum_i(\eta_i H_i)_2=\sum_i[\eta_i(H-E_0)_i]_2+\sum_i(\eta_i E_{0i})_2$$

或

$$h_2=(h_{可感})_2+(e_0)_2 \tag{3.3.28}$$

将式(3.3.28)减去式(3.3.27)，可得

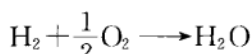
$$h_2-h_1=[(h_{可感})_2-(h_{可感})_1]+[(e_0)_2-(e_0)_1]$$

或

$$\Delta h=\Delta h_{可感}+\Delta e_0 \tag{3.3.29}$$

即焓的变化等于可感焓的变化加零点能的变化. 式(3.3.29)的重要性在于回避了去知道零点能的绝对值，代之以零点能的改变量 Δe_0，而 Δe_0 值可通过测量获得，讨论如下.

零点能的改变量与已知组元的生成热有关. 以标准温度(Ts =298.16 K)下，H_2O 的生成为例，化学反应式为



$$H_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow H_2O$$

那么，生成 H_2O 的标准热 $(\Delta H_f)_{H_2O}^{Ts}$ 等于生成物的焓 $H_{H_2O}^{Ts}$ 减去反应物的焓 $\left(H_{H_2}^{Ts}+\frac{1}{2}H_{O_2}^{Ts}\right)$，用公式表示为

$$(\Delta H_f)_{H_2O}^{Ts}\equiv H_{H_2O}^{Ts}-H_{H_2}^{Ts}-\frac{1}{2}H_{O_2}^{Ts}$$

其中，上标 Ts 为标准条件. 用相似的方式，定义一个在绝对零度下的生成热，则有

$$(\Delta H_f)_{H_2O}^{0}\equiv H_{H_2O}^{0}-H_{H_2}^{0}-\frac{1}{2}H_{O_2}^{0} \tag{3.3.30}$$

我们知道在 0 K 时，任何组元的焓值就是它的零点能，因此式(3.3.30)变成

$$(\Delta H_f)^0_{H_2O}=(E_0)_{H_2O}-(E_0)_{H_2}-\frac{1}{2}(E_0)_{O_2} \tag{3.3.31}$$

上式为单位摩尔能的表达式. 单位摩尔能与单位质量能之间的转换关系为

$$(\Delta h_f)_i=(\Delta H_f)_i/M_i$$

许多组元生成热的测量值已列成表格,如 JANAF 表和 NASA SP-3001. [6],[7]

定 理 在化学反应中,零点能的变化等于在 0 K 条件下生成物的生成热减去反应物的生成热.

下面通过实例来证明上述定理. 考虑水煤气反应



$$CO_2+H_2 \longrightarrow H_2O+CO$$

按照零点能改变量的定义,有

$$\Delta E_0=(E_0)_{H_2O}+(E_0)_{CO}-(E_0)_{CO_2}-(E_0)_{H_2} \tag{3.3.32}$$

按照绝对零度下生成热的定义,有

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O:(\Delta H_f)^0_{H_2O}=(E_0)_{H_2O}-(E_0)_{H_2}-\frac{1}{2}(E_0)_{O_2} \tag{3.3.33}$$

$$C+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO:(\Delta H_f)^0_{CO}=(E_0)_{CO}-(E_0)_{C}-\frac{1}{2}(E_0)_{O_2} \tag{3.3.34}$$

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2:(\Delta H_f)^0_{CO_2}=(E_0)_{CO_2}-(E_0)_{C}-(E_0)_{O_2} \tag{3.3.35}$$

$$H_2 \longrightarrow H_2:(\Delta H_f)^0_{H_2}=0 \tag{3.3.36}$$

将式(3.3.33)和(3.3.34)相加再减去式(3.3.35)和(3.3.36),可得

$$\begin{aligned}&(\Delta H_f)^0_{H_2O}+(\Delta H_f)^0_{CO}-(\Delta H_f)^0_{CO_2}-(\Delta H_f)^0_{H_2}\\&=(E_0)_{H_2O}+(E_0)_{CO}-(E_0)_{CO_2}-(E_0)_{H_2}\equiv \Delta E_0\end{aligned}$$

这样,对水煤气反应,我们证明了

$$\Delta E_0=(\Delta H_f)^0_{H_2O}+(\Delta H_f)^0_{CO}-(\Delta H_f)^0_{CO_2}-(\Delta H_f)^0_{H_2} \tag{3.3.37}$$

这正是上述定理的精确叙述.

比较式(3.3.32)和(3.3.37),可清楚地看出$(E_0)_{H_2O}$被$(\Delta H_f)^0_{H_2O}$所代替,其他各项也是如此. 再回到气体混合物的焓,式(3.3.23)可改写为

$$h=\sum_i \eta_i H_i=\sum_i \eta_i (H-E_0)_i+\sum_i \eta_i E_{0i} \tag{3.3.38}$$

上式右边第一项为混合气体的可感焓,第二项为混合气体的零点能. 利用定理,有

$$h=\sum_i \eta_i (H-E_0)_i+\sum_i \eta_i (\Delta H_f)^0_i \tag{3.3.39}$$

上式右边第一项可根据统计热力学求得,第二项为有效零点能,可通过查表获得. 由式(3.3.38)和(3.3.39)得到的 h 的绝对值是不同的,然而,用这两个公式得到的焓差 Δh 是一样的. 以下将用式(3.3.39)给出的焓,用单位质量焓表示,有

$$h = \sum_i Y_i h_i$$

其中

$$h_i = (h - e_0)_i + (\Delta h_f)_i^0$$

这样

$$h = \sum_i Y_i (h - e_0)_i + \sum_i Y_i (\Delta h_f)_i^0 \tag{3.3.40}$$

式(3.3.39)和(3.3.40)中的有效零点能

$$\sum_i \eta_i (\Delta H_f)_i^0 = \sum_i Y_i (\Delta h_f)_i^0$$

有时称为化学焓. 每一个化学组元的可感焓可用统计热力学的公式求得,如式(3.3.7)、(3.3.8)和(3.3.26).

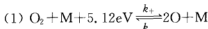
3.4 高温空气的平衡热力学特性

在常温常压下,空气的化学成分近似为79%的 N_2、20%的 O_2 和1%的微量组元,如 Ar,He,CO_2 和 H_2O 等. 在不计微量组元的情况下,可认为空气由 N_2 和 O_2 两个组元组成的. 然而,在高温下,如 2 500 K$<T<$9 000 K 范围,N_2 和 O_2 之间将出现化学反应. 下面对一些重要反应作一简单叙述.

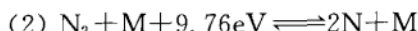
3.4.1 高温空气中的化学反应

1. 碰撞离解反应

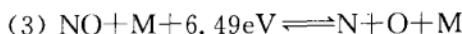
由于常温空气粒子基本上是双原子分子,所以当它们被加热后,首先发生的反应是碰撞离解,这些反应是:



(1) $O_2 + M + 5.12\text{eV} \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} 2O + M$



(2) $N_2 + M + 9.76\text{eV} \rightleftharpoons 2N + M$

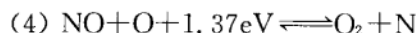


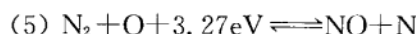
(3) $NO + M + 6.49\text{eV} \rightleftharpoons N + O + M$

其中,M 为可能存在的碰撞粒子,可以是任意原子或分子. k_+ 和 k_- 为反应式中正向和逆向反应速率常数. 上述 3 个反应所需的能量分别为 494、991 和 628 J/mol. 因此,氧的离解是最早的一个反应,反应(3)只有当形成可观数量的 NO 浓度后才重要. 上述 3 个反应的逆反应是重要的复合反应,在边界层中主要就是这些反应.

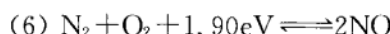
2. 置换反应

一旦原子产生后，原子与分子之间的反应变得重要起来，重要的置换反应有


(4) $NO+O+1.37eV \rightleftharpoons O_2+N$


(5) $N_2+O+3.27eV \rightleftharpoons NO+N$

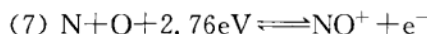
反应(4)和(5)是重要的氮离解反应，它们在氧原子生成后才起重要作用. 这个机理提供给氮原子所需的能量比氮分子直接离解所需的能量要低得多，反应(4)的逆反应很快，它是消耗氮原子的一种反应.

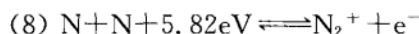

(6) $N_2+O_2+1.90eV \rightleftharpoons 2NO$

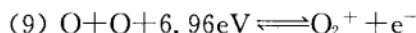
这种两个分子的置换反应不太重要.

3. 缔合电离反应

形成离子的主要反应是缔合电离和碰撞电离. 缔合电离所需的能量较其他形式的电离反应所需的能量低. 对空气组元，重要的缔合电离反应有


(7) $N+O+2.76eV \rightleftharpoons NO^+ + e^-$

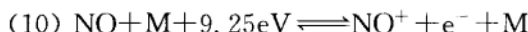

(8) $N+N+5.82eV \rightleftharpoons N_2{}^+ + e^-$


(9) $O+O+6.96eV \rightleftharpoons O_2{}^+ + e^-$

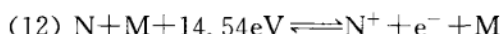
反应(7)是在 8 000 K 以下产生离子的重要反应. 由于温度较低时主要离子是 NO^+，因此 NO 的电离与复合控制了该温度范围的电子密度. 反应(7)～(9)的逆反应是重要的电荷中和反应.

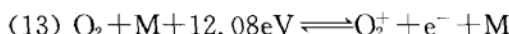
4. 碰撞电离反应

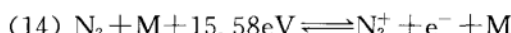
空气中各成分的直接碰撞电离需要很高能量. 重要的碰撞电离反应有


(10) $NO+M+9.25eV \rightleftharpoons NO^+ + e^- + M$


(11) $O+M+13.61eV \rightleftharpoons O^+ + e^- + M$


(12) $N+M+14.54eV \rightleftharpoons N^+ + e^- + M$

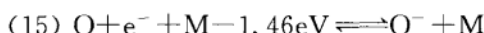

(13) $O_2+M+12.08eV \rightleftharpoons O_2^+ + e^- + M$

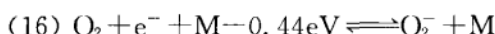

(14) $N_2+M+15.58eV \rightleftharpoons N_2^+ + e^- + M$

其中，碰撞粒子 M 可以是原子、分子、离子或电子，尤其以自由电子为最有效.

5. 附着反应

附着反应对电子密度有较大影响. 在中等温度下反应较快. 一旦负离子建立后，它可以中和正离子，主要的附着反应有


(15) $O+e^- + M-1.46eV \rightleftharpoons O^- + M$


(16) $O_2+e^- + M-0.44eV \rightleftharpoons O_2^- + M$

反应(16)是移走电子的重要反应.

其他较重要的反应类型有互中和反应、电荷交换反应和电子交换反应等. 有关

资料可参看文献[8],[9]和[10].

在气体动力学中,可根据实际条件合理地选择相应的反应.例如,在1 000～8 000 K温度范围内,前7种反应是重要的,其他反应并不重要或者不起作用.在8 000 K以上,可对反应(8)～(16)再加以考虑.

3.4.2 高温空气平衡成分的计算

为了说明高温空气平衡成分的计算方法,在2 500～9 000 K温度范围内,选择下列4种最主要的反应



$$O_2 \rightleftharpoons 2O \tag{3.4.1}$$



$$N_2 \rightleftharpoons 2N \tag{3.4.2}$$



$$N + O \rightleftharpoons NO \tag{3.4.3}$$



$$N + O \rightleftharpoons NO^+ + e^- \tag{3.4.4}$$

这样,在高温空气混合物中,除了O_2和N_2之外,还有O,N,NO,NO^+和e^-,共7个组元.如果在给定的p和T下,经过足够长的时间,以至于上述反应的正向和逆向反应速度相等,达到化学平衡,这时7个组元有各自确定的数量,显然,各组分的数量是p和T的函数.

根据统计热力学观点,化学平衡系统以最大微观态数为特征,其热力学几率为最大值W_{max}.也就是说,在平衡化学反应混合气体中,每一组元的粒子按局部玻尔兹曼分布而分布于各自的能级上,参看式(3.3.14)～(3.3.16).

现在的问题是在给定的p和T值下,如何计算各组元的分压p_{O_2},p_{N_2},p_O,p_N,p_{NO},p_{NO^+}和p_{e^-},共7个未知数,需7个独立的方程.第1个方程是道尔顿分压定律,即混合气体的压力是各分压之和;再利用质量作用定律(3.3.22)定义各化学反应式(3.4.1)～(3.4.4)的平衡常数,有4个方程;另外两个方程:一是元素守恒方程,即单位质量空气混合物中氧元素的数目N_O和氮元素的数目N_N为常数;另一个是电子变化的守恒方程.由此得到下列方程组:

$$p = p_{O_2} + p_{N_2} + p_O + p_N + p_{NO} + p_{NO^+} + p_{e^-} \tag{3.4.5}$$

$$\frac{(p_O)^2}{p_{O_2}} = K_{p,O_2}(T) \tag{3.4.6}$$

$$\frac{(p_N)^2}{p_{N_2}} = K_{p,N_2}(T) \tag{3.4.7}$$

$$\frac{p_{NO}}{p_N p_O} = K_{p,NO}(T) \tag{3.4.8}$$

$$\frac{(p_{NO^+})(p_{e^-})}{p_{NO}} = K_{p,NO^+}(T) \tag{3.4.9}$$

$$\frac{N_O}{N_N}=\frac{2p_{O_2}+p_O+p_{NO}+p_{NO^+}}{2p_{N_2}+p_N+p_{NO}+p_{NO^+}} \tag{3.4.10}$$

$$p_{NO^+}=p_e \tag{3.4.11}$$

上述方程中，p 和 T 为给定值，式(3.4.6)～(3.4.9)中的平衡常数为已知值，可用统计力学的方法求得或由热力学测量获得. 式(3.4.10)和(3.4.11)的推导如下.

根据上一章阿伏伽德罗常数 N_A 和摩尔质量比 η_i 的定义，有

$$N_O=N_A(2\eta_{O_2}+\eta_O+\eta_{NO}+\eta_{NO^+}) \tag{3.4.12}$$

$$N_N=N_A(2\eta_{N_2}+\eta_N+\eta_{NO}+\eta_{NO^+}) \tag{3.4.13}$$

利用式(2.2.19)，有

$$\eta_i=p_i\frac{v}{\hat{R}T} \tag{3.4.14}$$

将式(3.4.12)除以式(3.4.13)，并将式(3.4.14)代入就可得出式(3.4.10). 式(3.4.10)称为质量平衡方程. 比值 N_O/N_N 可从低温下原始混合气体获得. 在不计微量组元的条件下，空气的成分近似为 80%的 N_2 和 20%的 O_2，所以

$$\frac{N_O}{N_N}=\frac{0.2}{0.8}=0.25$$

电子的变化必须守恒，因此有

$$\eta_{NO^+}=\eta_{e^-} \tag{3.4.15}$$

将式(3.4.14)代入式(3.4.15)可得式(3.4.11).

方程(3.4.5)～(3.4.11)为 7 个非线性的代数方程，可解出 7 个未知的分压. 由分压可得相应的成分. 当 $p=1$ atm 时，由方程(3.4.5)～(3.4.11)解得的高温空气平衡成分随 T 的变化示于图 3.10[1]. 从该图可发现如下的趋势：

(1) O_2 在 2 000 K 时开始离解，超过 4 000 K 以后几乎完全离解.

(2) N_2 在 3 000 K 时开始离解，差不多在 9 000 K 时完全离解.

(3) NO 存在于 2 000～6 000 K 范围，尖峰值出现于3 500 K 时.

另外，关于 O 的变化，在 5 000 K 附近 X_O 值最大，在更高的温度(5 000～9 000 K)范围，X_O 值减小，这并不意味着在此范围内氧原子的总数减小，因为 $X_O=\mathcal{N}_O/\mathcal{N}$，其中，$\mathcal{N}_O$ 为 O 的摩尔数，$\mathcal{N}$ 为总摩尔数，X_O 的减小是由于混合气体的总摩尔数增大(如 N_2 的离解)引起的.

还应注意的是压力的影响，如果压力升高，比如 10 atm，则图 3.10 中所有曲线在定性上将向右移动. 因为离解反应要推迟至较高温度才发生. 相反，如果压力减小，比如 0.1 atm，所有曲线将向左移动，即在较低温度下就会出现离解.

以上是计算高温空气成分的方法，该方法适用于任何化学平衡混合气体. 一般

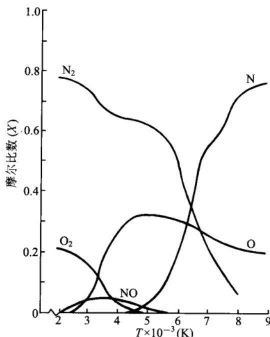


图 3.10　平衡空气的成分随温度的变化(p=1 atm)[1]

讲,如果混合气体有$\sum$个组元和Φ个元素,则有$\sum-\Phi$个独立的化学反应方程和相应的平衡常数,其余的方程为道尔顿分压定律和质量平衡方程. 比如上述高温空气的算例,$\sum=7$,$\Phi=3$(O,N和e^-),因此需$\sum-\Phi=4$个化学反应方程和4个不同的平衡常数. 如今,求解化学平衡成分的一组非线性代数方程通常用高速数字计算机来完成.

应再次强调的是,求解平衡化学反应气体时,首先应慎重选择求解哪些组元,如果某一主要组元未考虑到,比如上述算例未计及N组元,则结果必然不正确. 其选择方法主要靠经验和常识. 在吃不准的情况下,安全的方法是选择原子和分子所有可能结合的组元.

3.4.3　高温平衡空气的特性

在任何情况下,空气或任何气体的高温平衡化学反应混合物,其热力学特性均可采用本章讨论的统计热力学计算方法获得. 下面叙述这些高温热力学特性以什么方式有效地参与气体动力学的流动计算. 就高温空气而言,可以有4种选择:

(1) 根据本章给出的统计热力学方程直接用于流动计算,热力学特性在计算过程中产生. 采用这种方法需利用计算机来完成.

(2) 已将高温空气的热力学特性列成数表,并可输进计算机用于流场的数值计算,也可用于简单问题的手算.

(3) 高温空气的热力学特性已制成曲线图,如图 3. 11 所示的 Mollier 图,供手算使用.

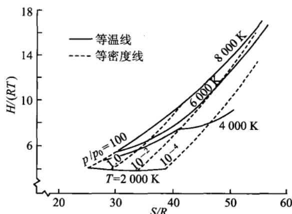


图 3. 11 高温平衡空气的 Mollier 图

(4) 根据高温空气热力学特性表的数据可拟合成热力学参数关系式,这种多项式关系能方便地用于流场计算. 下面将介绍这些常用关系.

具体选择哪种方式取决于具体问题的需要和使用者的爱好. 不过对非空气,例如与燃烧或烧蚀问题有关的碳氢混合气体,通常没有合适的数表,也没有 Mollier 图或混合气体特性关系式,在这种情况下只有第一种选择.

图 3. 11 是高温空气的 Mollier 图. 该图是温度、密度和其他状态变量为常数时焓随熵的变化曲线,这些曲线表明了高温空气特性的变化规律. 在小于2 000 K的较低温度下,等温线基本上是水平线,可见 H 仅取决于 T,在这种情况下,空气是热完全气体,在较高温度(如 8 000 K)下,等温线不再是水平线,H 随熵的增加而迅速增大,尽管 T 为常数. 这是化学反应气体的重要特征之一. 以 $T=4\ 000$ K 的曲线为例,S 增大时,沿该等温线空气的密度(或压力)减小,压力减小则相应地离解度增大,由此可知混合空气的原子数增多. 由于 2 个原子的零点能远大于 1 个分子的零点能,因此,在等温情况下压力减小,混合气体的有效零点能增大,在图3. 11 中表现为 H 值增大.

最后讨论用高温平衡空气热力学参数关系式进行流场计算的方法.其中以Tannehill和Mugge[5]给出的多项式关系得到较广泛的应用,这里介绍如下:

(1) 将压力视为内能和密度的函数,即 $p=p(e,\rho)$,可得

$$p=\rho e(\tilde{r}-1) \tag{3.4.16}$$

式中,$\tilde{r}$ 为

$$\tilde{r}=a_1+a_2Y+a_3Z+a_4YZ+a_5Y^2+a_6Z^2+a_7YZ^2+a_8Z^3 + \frac{a_9+a_{10}Y+a_{11}Z+a_{12}YZ}{1+\exp[(a_{13}+a_{14}Y)(Z+a_{15}Y+a_{16})]} \tag{3.4.17}$$

式中,$Y=\log(\rho/1.292)$ 和 $Z=\log(e/78408.4)$,p 的单位为 $\mathrm{N/m^2}$,ρ 的单位为 $\mathrm{kg/m^3}$,e 的单位为 $\mathrm{m^2/s^2}$,而系数 $a_1,a_2,\cdots,a_{16}$ 见表 3.1,表中的系数 K 为与声速有关的量,将在以后说明.

(2) 将温度视为内能和密度的函数,即 $T=T(e,\rho)$,可得

$$\log\left(\frac{T}{151.78}\right)=b_1+b_2Y+b_3Z+b_4YZ+b_5Y^2+b_6Z^2+b_7Y^2Z + b_8YZ^2+\frac{b_9+b_{10}Y+b_{11}Z+b_{12}YZ+b_{13}Z^2}{1+\exp[(b_{14}Y+b_{15})(Z+b_{16})]} \tag{3.4.18}$$

式中,$Y=\log(\rho/1.225)$,$Z=X-Y$,而 $X=\log(p/(1.0314\times10^5))$,这里压力 p 是由式(3.4.16)算得的,压力的单位是 $\mathrm{N/m^2}$,温度 T 的单位是 K,系数 $b_1,b_2,\cdots,b_{16}$ 列于表 3.2.

(3) 将焓视为压力和密度的函数,即 $h=h(p,\rho)$,可得

$$h=\frac{p}{\rho}\left[\frac{\tilde{r}}{\tilde{r}-1}\right] \tag{3.4.19}$$

式中

$$\tilde{r}=c_1+c_2Y+c_3Z+c_4YZ+\frac{c_5+c_6Y+c_7Z+c_8YZ}{1+\exp[c_9(X+c_{10}Y+c_{11})]} \tag{3.4.20}$$

式中,$Y=\log(\rho/1.292)$,$X=\log(p/(1.0134\times10^5))$ 和 $Z=X-Y$. 系数 $c_1,c_2,\cdots,c_{11}$ 列于表 3.3.

(4) 将温度视为压力和密度的函数,即 $T=T(p,\rho)$,可得

$$\log\left(\frac{T}{T_0}\right)=d_1+d_2Y+d_3Z+d_4YZ+d_5Z^2+\frac{d_6+d_7Y+d_8Z+d_9YZ+d_{10}Z^2}{1+\exp[d_{11}(Z+d_{12})]} \tag{3.4.21}$$

式中,$T_0=288.16$ K,$Y=\log(\rho/1.225)$,$X=\log(p/(1.0134\times10^5))$,而 $Z=X-Y$. 系数 $d_1,d_2,\cdots,d_{12}$ 列于表 3.4.

表 3.1　方程(3.4.16)和(3.4.17)中的系数

	$Y>-0.50$			
	$Z\leqslant 0.65$	$0.65<Z\leqslant 1.68$	$1.68<Z\leqslant 2.46$	$Z>2.46$
a_1	1.400 0	1.455 10	1.596 08	1.543 63
a_2	0	−0.000 102	−0.042 426	−0.049 071
a_3	0	−0.081 537	−0.192 840	−0.153 562
a_4	0	0.000 166	0.029 353	0.029 209
a_5	0	0	0	0
a_6	0	0	0	0
a_7	0	0	0	0
a_8	0	0	0	0
a_9	0	0.128 647	−0.019 430	−0.324 907
a_{10}	0	−0.049 454	0.005 954	−0.077 599
a_{11}	0	−0.101 036	0.026 097	0.142 408
a_{12}	0	0.035 518	−0.006 164	0.022 071
a_{13}	0	−15.0	−15.0	−10.0
a_{14}	0	0	0	0
a_{15}	0	0	0	0
a_{16}	0	−1.420	−2.050	−2.708
K_1	0	0.000 450	−0.006 609	0.000 081
K_2	0	0.203 892	0.127 637	0.226 601
K_3	0	0.101 797	0.297 037	0.170 922

续表 3.1

	$-4.5<Y\leqslant-0.50$				
	$Z\leqslant0.65$	$0.65<Z\leqslant1.54$	$1.54<Z\leqslant2.22$	$2.22<Z\leqslant2.90$	$Z>2.90$
a_1	1.400 00	1.448 13	1.731 58	1.593 50	1.126 88
a_2	0	0.001 292	0.003 902	0.075 324	−0.025 957
a_3	0	−0.073 510	−0.272 846	−0.176 186	0.013 602
a_4	0	−0.001 948	0.006 237	−0.026 072	0.0137 72
a_5	0	0	0	0	0
a_6	0	0	0	0	0
a_7	0	0	0	0	0
a_8	0	0	0	0	0
a_9	0	0.054 745	0.041 419	−0.200 838	−0.127 737
a_{10}	0	−0.013 705	0.037 475	−0.058 536	−0.087 942
a_{11}	0	−0.055 473	0.016 984	0.099 687	0.043 104
a_{12}	0	0.021 874	−0.018 038	0.025 287	0.023 547
a_{13}	0	−10.0	−10.0	−10.0	−20.0
a_{14}	0	0	3.0	5.0	4.0
a_{15}	0	0	−0.023	0	0
a_{16}	0	−1.420	−2.025	−2.700	−3.30
K_1	0	−0.001 973	−0.013 027	0.004 342	0.006 348
K_2	0	0.183 233	0.074 270	0.212 192	0.209 716
K_3	0	−0.059 952	0.012 839	−0.001 293	−0.006 001

续表 3.1

	$-7.0<Y\leqslant-4.5$					
	$Z\leqslant0.65$	$0.65<Z\leqslant1.50$	$1.50<Z\leqslant2.20$	$2.20<Z\leqslant3.05$	$3.05<Z\leqslant3.38$	$Z>3.38$
a_1	1.400 00	1.465 43	2.026 36	1.608 04	1.256 72	−84.032 7
a_2	0	0.007 625	0.058 493	0.034 791	0.007 073	−0.331 761
a_3	0	−0.254 500	−0.454 886	−0.188 906	−0.039 228	72.206 6
a_4	0	−0.017 244	−0.027 433	−0.010 927	0.000 491	0.491 914
a_5	0	0.000 292	0	0	0	0.001 153
a_6	0	0.355 907	0	0	0	−20.355 9
a_7	0	−0.015 422	0	0	0	−0.070 617
a_8	0	−0.163 235	0	0	0	1.909 79
a_9	0	0	−0.165 265	−0.124 117	0.721 798	0
a_{10}	0	0	−0.014 275	−0.007 277	0.073 753	0
a_{11}	0	0	0.136 685	0.069 839	−0.198 942	0
a_{12}	0	0	0.010 071	0.003 985	−0.021 539	0
a_{13}	0	0	−30.0	−30.0	−50.0	0
a_{14}	0	0	0	0	0	0
a_{15}	0	0	−0.009 5	−0.007	−0.008 5	0
a_{16}	0	0	−1.947	−2.691	−3.334	0
K_1	0	0.000 954	0.008 737	0.017 884	0.002 379	0.006 572
K_2	0	0.171 187	0.184 842	0.153 672	0.217 959	0.183 396
K_3	0	0.004 567	0.302 441	−0.930 224 3	0.005 943	−0.135960

表 3.2 公式(3.4.18)中的系数

	$Y>-0.50$			$-4.5<Y\leqslant-0.50$
	$Z\leqslant0.48$	$0.48<Z\leqslant1.07$	$Z>1.07$	$Z\leqslant0.48$
b_1	$\log[p/(\rho RT_0)]$	0.279 268	0.233 261	$\log[p/(\rho RT_0)]$
b_2	0	0	−0.056 383	0
b_3	0	0.992 172	1.197 83	0
b_4	0	0	0.063 121	0
b_5	0	0	−0.165 985	0
b_6	0	0	0	0
b_7	0	0	0	0
b_8	0	0	0	0
b_9	0	0	−0.814 535	0
b_{10}	0	0	0.099 233	0
b_{11}	0	0	0.602 385	0
b_{12}	0	0	−0.067 428	0
b_{13}	0	0	−0.093 991	0
b_{14}	0	0	5.0	0
b_{15}	0	0	−20.0	0
b_{16}	0	0	−1.78	0

续表 3.2

	$-4.5<Z\leqslant-0.50$			
	$0.48<Z\leqslant0.9165$	$0.9165<Z\leqslant1.478$	$1.478<Z\leqslant2.176$	$Z>2.176$
b_1	0.284 312	0.502 071	1.022 94	1.475 40
b_2	0.001 644	−0.012 99 0	0.021 535	0.129 620
b_3	0.987 912	0.774 818	0.427 212	0.254 154
b_4	0	0.025 397	0.006 900	−0.046 411
b_5	0	0	0	0
b_6	0	0	0	0
b_7	0	0	0	0
b_8	0	0	0	0
b_9	0	0.009 912	−0.427 823	−0.221 229
b_{10}	0	−0.150 527	−0.211 991	−0.057 077
b_{11}	0	−0.000 385	0.257 096	0.158 116
b_{12}	0	0.105 734	0.101 192	0.030 430
b_{13}	0	0	0	0
b_{14}	0	0	0	5.0
b_{15}	0	−15.0	−12.0	0
b_{16}	0	−1.28	−1.778	−2.40

续表 3.2

	$-7.0 \leqslant Y \leqslant -4.5$					
	$Z \leqslant 0.30$	$0.30 < Z \leqslant 1.00$	$1.00 < Z \leqslant 1.35$	$1.35 < Z \leqslant 1.79$	$1.79 < Z \leqslant 2.47$	$Z > 2.47$
b_1	$\log[p/(\rho R T_0)]$	0.271 800	1.399 25	1.114 01	1.017 22	−45.087 1
b_2	0	0.000 740	0.167 780	0.002 221	−0.017 918	−9.005 04
b_3	0	0.990 136	−0.143 168	0.351 875	0.473 523	35.868 5
b_4	0	−0.004 947	−0.159 234	0.017 246	0.025 456	6.792 22
b_5	0	0	0	0	0	−6.776 99
b_6	0	0	0	0	0	−0.064 705
b_7	0	0	0	0	0	0.025 325
b_8	0	0	0	0	0	−1.273 70
b_9	0	0.990 717	−0.027 614	−1.150 99	−2.179 78	0
b_{10}	0	0.175 194	−0.090 761	−0.173 555	−0.334 716	0
b_{11}	0	−0.982 407	0.307 036	0.673 342	0.898 619	0
b_{12}	0	−0.159 232	0.121 621	0.088 399	0.127 386	0
b_{13}	0	0	0	0	0	0
b_{14}	0	0	0	0	0	0
b_{15}	0	−20.0	−20.0	−20.0	−20.0	0
b_{16}	0	−0.88	−1.17	−1.56	−2.22	0

表 3.3　公式(3.4.19)和(3.4.20)中的系数

	$Y>-0.50$			
	$Z\leqslant 0.30$	$0.30<Z\leqslant 1.15$	$1.15<Z\leqslant 1.60$	$Z>1.60$
c_1	1.400 00	1.425 98	1.646 89	1.485 58
c_2	0	0.000 918	−0.062 133	−0.453 562
c_3	0	−0.092 209	−0.334 994	−0.152 096
c_4	0	−0.002 226	0.063 612	0.303 350
c_5	0	0.019 772	−0.038 332	−0.459 282
c_6	0	−0.036 600	−0.014 468	0.448 395
c_7	0	−0.077 469	0.073 421	0.220 546
c_8	0	0.043 878	−0.002 442	−0.292 293
c_9	0	−15.0	−15.0	−10.0
c_{10}	0	−1.0	−1.0	−1.0
c_{11}	0	−1.040	−1.360	−1.600

续表 3.3

	$-4.5<Y\leqslant 0.50$				
	$Z\leqslant 0.30$	$0.30<Z\leqslant 0.98$	$0.98<Z\leqslant 1.38$	$1.38<Z\leqslant 2.04$	$Z>2.04$
c_1	1.400 00	1.421 76	1.744 36	1.496 74	1.104 21
c_2	0	−0.000 366	−0.035 354	−0.021 583	−0.033 664
c_3	0	−0.083 614	−0.415 045	−0.197 008	0.031 768
c_4	0	0.000 675	0.061 921	0.030 886	0.024 335
c_5	0	0.005 272	0.018 536	−0.157 738	−0.178 802
c_6	0	−0.115 853	0.043 582	−0.009 158	−0.017 456
c_7	0	−0.007 363	0.044 353	0.123 213	0.080 373
c_8	0	0.146 179	−0.049 750	−0.006 553	0.002 511
c_9	0	−20.0	−20.0	−10.0	−15.0
c_{10}	0	−1.0	−1.04	−1.05	−1.08
c_{11}	0	−0.860	−1.336	−1.895	−2.650

续表 3.3

	$-7.0 \leqslant Y \leqslant -4.5$				
	$Z < 0.398$	$0.398 < Z \leqslant 0.87$	$0.87 < Z \leqslant 1.27$	$1.27 < Z \leqslant 1.863$	$Z > 1.863$
c_1	1.400 00	1.470 03	3.186 52	1.639 63	1.558 89
c_2	0	0.007 939	0.137 930	−0.001 004	0.055 932
c_3	0	−0.244 205	−1.895 29	−0.303 549	−0.211 764
c_4	0	−0.025 607	−0.103 490	0.016 464	−0.023 548
c_5	0	0.872 248	−2.145 72	−0.852 169	−0.549 041
c_6	0	0.049 452	−0.272 717	−0.101 237	−0.101 758
c_7	0	−0.764 158	2.065 86	0.503 123	0.276 732
c_8	0	0.000 147	0.223 046	0.043 580	0.046 031
c_9	0	−20.0	−15.0	−10.0	−15.0
c_{10}	0	−1.0	−1.0	−1.0	−1.0
c_{11}	0	−0.742	−1.041	−1.544	−2.250

表 3.4　公式(3.4.21)中的系数

	$Y>-0.5$		$-4.5<Y\leqslant-0.5$		
	$0.48<Z\leqslant0.90$	$Z>0.90$	$0.48<Z\leqslant0.9165$	$0.9165<Z\leqslant1.478$	$1.478<Z\leqslant2.176$
d_1	0.274 07	0.235 869	0.281 611	0.457 643	1.041 72
d_2	0	−0.043 304	0.001 267	−0.034 272	0.041 961
d_3	1.000 82	1.176 19	0.990 406	0.819 119	0.412 752
d_4	0	0.046 498	0	0.046 471	−0.009 329
d_5	0	−0.143 721	0	0	0
d_6	0	−1.376 70	0	−0.073 233	−0.434 074
d_7	0	0.160 465	0	−0.169 816	−0.196 914
d_8	0	1.089 88	0	0.043 264	0.264 883
d_9	0	−0.083 489	0	0.111 854	0.100 599
d_{10}	0	−0.217 748	0	0	0
d_{11}	0	−10.0	0	−15.0	−15.0
d_{12}	0	−1.78	0	−1.28	−1.778

续表 3.4

	$-4.5<Y\leqslant-0.5$	$-7\leqslant Y\leqslant-4.5$			
	$Z>2.176$	$0.30<Z\leqslant1.07$	$1.07<Z\leqslant1.57$	$1.57<Z\leqslant2.24$	$Z>2.24$
d_1	0.418 298	2.729 64	2.502 46	2.445 31	2.503 42
d_2	−0.252 100	0.003 725	−0.042 827	−0.047 722	0.026 825
d_3	0.784 048	0.938 851	1.129 24	1.004 88	0.838 860
d_4	0.144 576	−0.011 920	0.041 517	0.034 349	−0.009 819
d_5	0	0	0	0	0
d_6	−2.000 15	0.682 406	1.720 67	1.958 93	3.582 84
d_7	−0.639 022	0.089 153	0.268 008	0.316 244	0.533 853
d_8	0.716 053	−0.646 541	−1.250 38	−1.012 00	−1.361 47
d_9	0.206 457	−0.070 769	−0.179 711	−0.151 561	−0.195 436
d_{10}	0	0	0	0	0
d_{11}	−10.0	−20.0	−20.0	−20.0	−20.0
d_{12}	−2.40	−0.82	−1.33	−1.88	−2.47

上述 Tannehill 和 Mugge 关系式的准确性见图 3.12. 该图是 p, T 和 ρ 之间的相互关系曲线. 其中,实线为用 Tannehill 和 Mugge 关系式的计算结果,小黑点是用本章统计热力学的计算值. 该图表明两者完全一致.

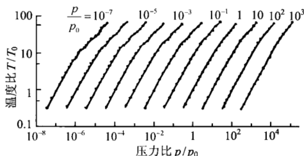


图 3.12　高温空气 p, ρ 和 T 之间的关系[5]

3.5　高温气体的振动和化学非平衡

以上两节讨论的是平衡系统,认为气体分子已经过足够长时间的碰撞,以至于在给定的 p 和 T 值下系统的特性不再变化,即与时间无关. 然而,许多气动热力学问题没有足够的时间达到平衡. 一个典型的实例是通过激波的流动:流体微元通过激波峰面后,其 p 和 T 突然升高,致使流体微元原来的振动和化学平衡受到破坏,并寻找在新条件下的平衡. 在不计辐射的情况下,系统由非平衡调整到平衡的过程是通过分子碰撞实现的,这就需要一定的时间. 在这段时间里,流体微元已向下游运动了一定的距离,因此,在激波峰面后将存在某一区域,该区域中不满足平衡条件,称为非平衡区.

以 O_2 分子为例,如果系统中 O_2 分子与其他分子碰撞之前,其振动能处于最低能级,那么,O_2 分子一般需经历 2 万次碰撞才会引起振动激发,经过差不多 20 万次碰撞才会被其他粒子撞开而出现离解. 实际的碰撞次数取决于分子的种类和 2 个相撞粒子的相对动能,相对动能大(其温度高),振动激发或离解所需的碰撞次数减少. 本节将讨论气体中振动激发和化学变化所需时间的计算方法.

3.5.1　振动松弛过程和振动速率方程

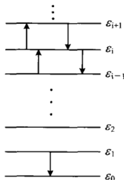


图 3.13　振动能交换的量子跃迁图

现在讨论因分子碰撞所引起的振动能随时间的变化. 图 3.13 是双原子分子的振动能级图. 以其中的第 i 能级为例,处于该能级的分子数为 N_i, N_i 的数量随着从 $i-1$ 和 $i+1$ 能级迁入的分子数而增加,同时随着从该能级迁出至 $i-1$ 和 $i+1$ 能级的分子数而减少. 令 $P_{i,i+1}$为 i 能级的分子经碰撞迁至 $i+1$ 能级的几率,称之为跃迁几率. 由于 1 次跃迁需多次碰撞才会发生,所以,$P_{i,i+1}$值总是小于 1. 令 θ 为碰撞频率,即 1 个粒子每秒钟的碰撞次数(见式(1.3.6)),因此,$\theta P_{i,i+1}$值在物理上是每个粒子在每秒钟内的跃迁数,称之为跃迁速率常数,用 $k_{i,i+1}$表示. 乘积 $N_i k_{i,i+1}$值则为气体每秒钟从 i 能级跃迁至 $i+1$ 能级的总数. 同样,从 i 至 $i-1$ 的跃迁,从 $i-1$ 至 i 的跃迁和从 $i+1$ 至 i 的跃迁,也可作出与上述跃迁完全类似的描述. 因此,i 能级粒子数的净变化率为

$$\frac{dN_i}{dt}=P_{i+1,i}\theta N_{i+1}+P_{i-1,i}\theta N_{i-1}-P_{i,i+1}\theta N_i-P_{i,i-1}\theta N_i$$

或

$$\frac{dN_i}{dt}=k_{i+1,i}N_{i+1}+k_{i-1,i}N_{i-1}-k_{i,i+1}N_i-k_{i,i-1}N_i \tag{3.5.1}$$

该式称为基本的振动松弛方程.

经过一段时间后,气体处于平衡,根据玻尔兹曼分布(3.2.25)和关于振动能的量子力学表达式,即 $h\nu\left(i+\frac{1}{2}\right)=\varepsilon'_{振}$,有

$$\frac{N_i^*}{N_{i-1}^*}=\frac{e^{-\varepsilon_i/(kT)}}{e^{-\varepsilon_{i-1}/(kT)}}=e^{-h\nu/(kT)} \tag{3.5.2}$$

在平衡情况下,任一给定方向的跃迁等于反方向的跃迁,这称为匹配平衡原理. 这样,每秒钟从 $i-1$ 能级向 i 能级的跃迁数必等于 i 能级向 $i-1$ 能级的跃迁数,即

$$k_{i-1,i}N_{i-1}^*=k_{i,i-1}N_i^*$$

或

$$k_{i-1,i}=k_{i,i-1}\frac{N_i^*}{N_{i-1}^*} \tag{3.5.3}$$

联合式(3.5.2)和(3.5.3),可得

$$k_{i-1,i}=k_{i,i-1}\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)} \tag{3.5.4}$$

该式是速率常数之间的互换关系，适用于平衡条件，也适用于非平衡条件. 根据量子力学的结果，图 3.13 中所有较高能级的跃迁速率常数可用从 $i=1\sim i=0$ 的跃迁速率常数表示，即

$$k_{i,i-1}=ik_{1,0} \tag{3.5.5}$$

或

$$k_{i+1,i}=(i+1)k_{1,0} \tag{3.5.6}$$

代入式(3.5.4)，有

$$k_{i-1,i}=ik_{1,0}\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)} \tag{3.5.7}$$

同样，对于 $k_{i,i+1}$，根据式(3.5.4)～(3.5.6)可得

$$k_{i,i+1}=k_{i+1,i}\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)}=(i+1)k_{1,0}\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)} \tag{3.5.8}$$

将式(3.5.5)～(3.5.8)代入式(3.5.1)，经整理后可得

$$\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t}=k_{1,0}\{-iN_i+(i+1)N_{i+1}+\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)}[-(i+1)N_i+iN_{i-1}]\} \tag{3.5.9}$$

在气动热力学问题中，更感兴趣的是振动能，而不是分子在能级上的分布. 为此，可将式(3.5.9)改变成关于振动能 $e_{\text{振}}$ 的速率方程. 考虑单位质量气体，根据上一节的讨论，有

$$e_{\text{振}}=\sum_{i=1}^{\infty}\varepsilon_iN_i=\sum_{i=1}^{\infty}(ih\nu)N_i=h\nu\sum_{i=0}^{\infty}iN_i \tag{3.5.10}$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}e_{\text{振}}}{\mathrm{d}t}=h\nu\sum_{i=1}^{\infty}i\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t} \tag{3.5.11}$$

将该式代入(3.5.9)，可得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}e_{\text{振}}}{\mathrm{d}t}=h\nu k_{1,0}\sum_{i=1}^{\infty}\{&-i^2N_i+i(i+1)N_{i+1}\\&+\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)}[-i(i+1)N_i+i^2N_{i-1}]\}\end{aligned} \tag{3.5.12}$$

该式大括号中的

$$\sum_{i=1}^{\infty}[-i^2N_i+i(i+1)N_{i+1}]=-\sum_{i=1}^{\infty}iN_i=-\sum_{i=0}^{\infty}iN_i$$

$$\sum_{i=1}^{\infty}[-i(i+1)N_i+i^2N_{i-1}]=\sum_{i=0}^{\infty}(i+1)N_i$$

这样，式(3.5.11)变成

$$\frac{\mathrm{d}e_{\text{振}}}{\mathrm{d}t}=h\nu k_{1,0}\left[\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)}\sum_{i=0}^{\infty}N_i-(1-\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)})\sum_{i=0}^{\infty}iN_i\right] \tag{3.5.13}$$

由于 $\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N$，根据式(3.5.10)有 $\sum_{i=0}^{\infty} iN_i = \frac{e_{振}}{h\nu}$，因此式(3.5.13)又可写成

$$\frac{\mathrm{d}e_{振}}{\mathrm{d}t} = k_{1,0}(1-\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)})\left(\frac{h\nu N}{\mathrm{e}^{h\nu/(kT)}-1} - e_{振}\right) \tag{3.5.14}$$

式中，N 为单位质量气体的分子数，$Nk=R$ 为特定的气体常数. 在式(3.5.14)中括号内的第 1 项可改写成

$$\frac{h\nu N}{\mathrm{e}^{h\nu/(kT)}-1} = \frac{h\nu/(kT)}{\mathrm{e}^{h\nu/(kT)}-1}RT \tag{3.5.15}$$

根据式(3.3.6)可知，该式右边就是平衡振动能，用 $e_{振}^{*}$ 表示. 将其代入式(3.5.14)，可得

$$\frac{\mathrm{d}e_{振}}{\mathrm{d}t} = k_{1,0}(1-\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)})(e_{振}^{*} - e_{振}) \tag{3.5.16}$$

式中，$k_{1,0}(1-\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)})$ 的单位为 s^{-1}，因此，可定义一个振动松弛时间 τ，即

$$\tau \equiv \frac{1}{k_{1,0}(1-\mathrm{e}^{-h\nu/(kT)})} \tag{3.5.17}$$

最后，方程(3.5.16)变成

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}e_{振}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\tau}(e_{振}^{*} - e_{振})} \tag{3.5.18}$$

这就是**振动速率方程**. 该微分方程的物理描述是：某一单位质量气体在给定的 T 值下处于平衡，其振动能为 $e_{振} = e_{振}^{*} = (h\nu/(kT))RT/(\mathrm{e}^{h\nu/(kT)}-1)$. 如果利用激光或其他手段，在 $t=0$ 时刻将气体的振动能瞬时增加到 $e'_{振}$，由于分子碰撞，受激发的分子将与气体的平动能和转动能交换“超出”的振动能. 因此，在一段时间里，$e'_{振}$ 将下降，并趋于它的新平衡值(参看图 3.14 中的实线). 然而，在振动能衰减的同时，气体的平动能增加，温度升高，根据式(3.5.15)，原来的平衡振动能也增大(参看图 3.14 中的虚线). 经过足够长的时间后，$e'_{振}$ 和原来的 $e_{振}^{*}$ 均趋于同一新的平衡值 $(e_{振})^{*}$.

式(3.5.17)所示的松弛时间 τ 是当地压力和温度的函数. 因为 τ 与跃迁几率 $P_{i,i+1}$ 和碰撞频率 θ 有关，$P_{i,i+1}$ 依赖于 T，而 θ 正比于 $p/\sqrt{T}$(见式(1.3.8)). 对多数双原子气体，振动松弛时间有如下表达式

$$\tau p = C_1 \exp\left[\left(\frac{C_2}{T}\right)^{\frac{1}{3}}\right]$$

或

$$\ln(\tau p) = \ln C_1 + \left(\frac{C_2}{T}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{3.5.19}$$

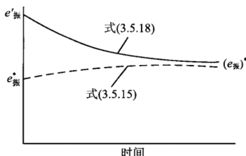


图 3.14　振动松弛曲线

式中，C_1 和 C_2 值由实验测量获得，实验设备通常用激波管，产生的高温实验气体的试验时间仅为几十微秒，因此测得的数据有较大误差，由此得到的 C_1 和 C_2 值也有很大的散布. 对纯 O_2，纯 N_2 和纯 NO 气体，在 800～6 000 K 范围的一种测量结果[2]为

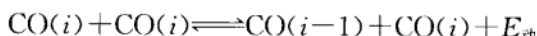
气　体	C_1(atm · μs)	C_2(K)
纯 O_2	5.42×10^{-5}	2.95×10^{6}
纯 N_2	7.12×10^{-3}	1.91×10^{6}
纯 NO	4.86×10^{-3}	1.37×10^{5}

应注意，如果 O_2，N_2 或 NO 是不同混合气体中的组元，它们的 C_1 和 C_2 值与上述纯气体的 C_1 和 C_2 值是不同的. 例如，一个 O_2 分子处于 N_2 分子的包围之中，这时 O_2 和 N_2 碰撞所引起的 O_2 的振动松弛时间的 C_1 和 C_2 值分别为1.36×10^{-4} atm · μs 和2.95×10^{6} K.

由方程(3.5.18)表示的振动能的非平衡变化，其中 τ 和 $e^*_{振}$ 是变量，即 $\tau=\tau(p,T)$和 $e^*_{振}=e(T)$，并且仅适用于双原子分子气体. 另外，在推导过程中使用了 $e_{振}=nh\nu$，即将气体分子视为谐振子. 在振动松弛方程(3.5.1)中，仅计及能级之间的单级跃迁，没有计及从 i 能级直接至 $i\pm2$ 能级的两级或更多级的跃迁，在非谐振分子中会出现多层跃迁的现象，不过这种跃迁几率非常小. 尽管有上述种种限制，方程(3.5.18)仍然是很有用的. 实验已证明，该方程能有效地解决双原子气体的实际问题，并且适用于所有双原子的非平衡分析.

振动速率方程(3.5.1)描述的能级跃迁称为“平动-振动”(T-V)传递. 一个分子与另一分子碰撞后将获得或损失振动能，同时将增大或减小相应的平动能. 例

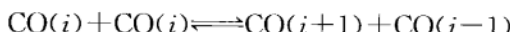
如，CO 中的 T-V 传递可表示为



$$CO(i)+CO(i)\rightleftharpoons CO(i-1)+CO(i)+E_{动}$$

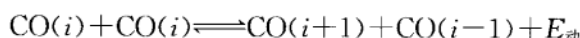
其中，1 个处于第 i 能级的 CO 分子在碰撞后跌落到 $i-1$ 能级，并释放出动能 $E_{动}$.

分子碰撞也会出现"振动-振动"(V-V)传递，比如，CO 的V-V传递可表示为



$$CO(i)+CO(i)\rightleftharpoons CO(i+1)+CO(i-1)$$

该式假定 CO 分子为谐振子，并且所有能级间的距离相等. 实际上，所有的分子是非谐振子，而且振动能级之间的距离是不同的，因此，在非谐振子的 V-V 传递过程中，会有少量的平动能交换，即



$$CO(i)+CO(i)\rightleftharpoons CO(i+1)+CO(i-1)+E_{动}$$

气体在膨胀过程中，温度下降，与谐振子的 V-V 传递相比，非谐振子之间的的 V-V 传递导致过多的分子处于较高的能级，称之为非谐抽运(anharmonic pumping)，这种现象在某些气体动力学和化学激光问题中是非常重要的. 气体在压缩过程中，温度升高，并出现与膨胀过程相反的情形. 在非谐抽运显著的情况下，方程(3.5.18)失效，必须从包括 V-V 传递的基本速率方程(如式(3.5.1))出发进行分析.

振动非平衡效应在气动热力学问题中的实际应用将在下一章中讨论.

3.5.2　化学非平衡和反应速率方程

考虑一个由纯 O_2 组成的系统，在 $p=1$ atm 和 $T=3\ 000$ K 的条件下处于化学平衡. 由图 3.10 可看出，在这种条件下，O_2 已部分离解，系统中的组元为 O_2 和 O，各自保持适当的平衡值. 现在，假定系统的温度瞬时增至 4 000 K，在新条件下，原来的平衡被打破，随之 O_2 的量将减小，而 O 的量将增加. 这种改变是通过分子碰撞完成的，故要达到新的平衡需要一定的时间. 在这段非平衡调整期内，O_2 的离解反应将以某一有限的速率进行. 下面讨论化学反应系统中每一个化学组元随时间的变化速率，即化学反应速率方程.

对于上述纯 O_2 系统，唯一的化学反应为

$$O_2+M\xrightarrow{k_+}2O+M \tag{3.5.20}$$

式中，M 为碰撞粒子，M 可以是 O_2 或 O. 在式(2.2.16)中，用 α_i 表示 i 组元的摩尔密度，即单位体积中 i 组元的摩尔数. 在处理化学非平衡问题时，用方括号[]表示摩尔密度更为方便，例如，用[O_2]，[N_2]分别表示 O_2 和 N_2 的摩尔密度. 根据化学动力学理论，反应式(3.5.20)中 O 原子的生成率为



$$\frac{d[O]}{dt}=2k_+[O_2][M] \tag{3.5.21}$$

式中，$d[O]/dt$ 为反应速率，该式称为反应速率方程. 反应式(3.5.20)是从左向右的反应，称为正向反应，正向反应的速率常数用 k_+ 表示，它仅为温度的函数. 反应式(3.5.20)从右向左的反应，即



$$O_2+M \xleftarrow{k_-} 2O+M \tag{3.5.22}$$

称为逆向(或反向)反应，逆向反应速率常数用 k_- 表示. 对于逆向反应，O 组元的减少率为

$$\frac{d[O]}{dt}=-2k_-[O]^2[M] \tag{3.5.23}$$

在速率方程(3.5.21)和(3.5.23)的右边是化学反应式中参与化学反应的实际碰撞粒子的摩尔密度的乘积. 方程(3.5.21)给出的是 O 原子的增加率，方程(3.5.23)给出的是 O 原子的减少率. 因此，O 原子的实际变化率是这两种反应的结合，即



$$O_2+M \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} 2O+M \tag{3.5.24}$$

而 O 原子的净生成率为

$$\frac{d[O]}{dt}=2k_+[O_2][M]-2k_-[O]^2[M] \tag{3.5.25}$$

当正向反应速率与逆向反应速率相等时，系统达到平衡，其成分不再随时间变化，在这种情况下，$d[O]/dt\equiv 0$，并且 $[O_2]=[O_2]^*$，$[O]=[O]^*$，由式(3.5.25)可得

$$k_+=k_-\frac{[O]^{*2}}{[O_2]^*} \tag{3.5.26}$$

式中，比值 $[O]^{*2}/[O_2]^*$ 就是反应式(3.5.22)用摩尔密度表示的平衡常数 K_a，它与用分压表示的平衡常数 K_p(见式(2.5.39))之间的关系可根据式(2.2.20)直接得到，对上述氧气而言为

$$K_a=\frac{1}{\hat{R}T}K_p \tag{3.5.27}$$

K_a 和 K_p 的一般关系式为

$$K_a=\left(\frac{1}{\hat{R}T}\right)^{\sum_i(\nu''_i-\nu'_i)}K_p \tag{3.5.28}$$

因此，式(3.5.26)可写成

$$K_a=\frac{k_+}{k_-} \tag{3.5.29}$$

该式是通过化学平衡条件导出的平衡常数与反应速率常数之间的关系式，通常它也适用于非平衡条件. 利用式(3.5.29)，速率方程(3.5.25)可表示为

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}]}{\mathrm{d}t}=2k_+[\mathrm{M}]\left([\mathrm{O}_2]-\frac{1}{K_a}[\mathrm{O}]^2\right) \tag{3.5.30}$$

化学反应的正向速率常数 k_+ 可由实验测定，那么，利用式(3.5.29)就能直接获得 k_- 的值. 应记住的是，k_+，k_-，K_a 或 K_p 仅为温度的函数. 另外，式(3.5.30)中的 k_+ 值依赖于碰撞粒子 M 的选择，将 M 选为 O_2 的 k_+ 值与 M 选为 O 的 k_+ 值是不同的.

上述关于 O_2 离解反应的叙述可推广到由几个组元组成的化学反应混合气体系统，系统中基元反应的一般表达式可表示为

$$\sum_{i=1}^{n}\nu_i'Z_i \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} \sum_{i=1}^{n}\nu_i''Z_i \tag{3.5.31}$$

式中，Z_i 代表系统中的任一组元，ν_i' 和 ν_i'' 分别为反应物和生成物的计量系数(或计量摩尔数). 反应式(3.5.31)的正向和逆向反应速率方程分别为

$$\frac{\mathrm{d}[Z_i]}{\mathrm{d}t}=(\nu_i''-\nu_i')k_+\prod_i[Z_i]^{\nu_i'} \tag{3.5.32}$$

和

$$\frac{\mathrm{d}[Z_i]}{\mathrm{d}t}=-(\nu_i''-\nu_i')k_-\prod_i[Z_i]^{\nu_i''} \tag{3.5.33}$$

任一组元 Z_i 的净生成率为

$$\frac{\mathrm{d}[Z_i]}{\mathrm{d}t}=(\nu_i''-\nu_i')\left(k_+\prod_i[Z_i]^{\nu_i'}-k_-\prod_i[Z_i]^{\nu_i''}\right) \tag{3.5.34}$$

式(3.5.34)是一般的净速率方程，是质量作用定理的一般形式. 式(3.5.29)给出的 k_+ 与 k_- 之间的关系适用于由式(3.5.31)所表示的一般反应，平衡常数公式为

$$K_a=\frac{k_+}{k_-}=\prod_i[Z_i]^{*\nu_i''}\Big/\prod_i[Z_i]^{*\nu_i'} \tag{3.5.35}$$

虽然根据分子运动论可计算出化学速率常数 k，然而，计算值与实验值有时会相差几个量级，因此，计算速率常数通常采用根据实验总结的经验公式，其形式为

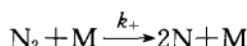
$$k=C\mathrm{e}^{-E_a/(kT)} \tag{3.5.36}$$

该方程称为 Arrhenius 方程，式中，C 为常数，又称频率因子；E_a 是活化能，是温度的函数. 它的改进形式为

$$k=C_1T^{\alpha}\mathrm{e}^{-E_0/(kT)} \tag{3.5.37}$$

式中，C_1，α 和 E_0 都能从实验资料中找到.

以氮气的离解反应为例



$$N_2+M \xrightarrow{k_+} 2N+M$$

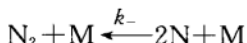
其离解能 ε_d 为零点能之差，即

$$\varepsilon_d\equiv\Delta\varepsilon_0=2(\varepsilon_0)_N-(\varepsilon_0)_{N_2}$$

对这个反应,速率常数表达式为

$$k_+ = C_+ T^{\alpha} e^{-\varepsilon_d/(kT)} \tag{3.5.38}$$

式中,活化能 $E_a=\varepsilon_d$. 离解能是分子在 $T=0$ K 时离解所需的能量,该能量为有限值. 再考虑逆向(复合)反应,即



$$N_2 + M \xleftarrow{k_-} 2N + M$$

两个 N 原子结合需要两者之间没有相对动能,因此,第三体 M 的作用是在两个 N 原子结合之前带走这两个碰撞原子所放弃的能量. 复合反应没有活化能,即 $E_a=0$,这样,复合反应速率常数可写为

$$k_- = C_- T^{\alpha} \tag{3.5.39}$$

最后应指出,上述公式仅适用于基元反应,即一步即可完成的反应. 例如,$O_2+M \longrightarrow 2O+M$,$O_2$ 分子与第三体 M 碰撞直接生成两个 O 原子,然而,反应式



$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O \tag{3.5.40}$$

不是基元反应. 两个 H_2 分子不可能同时与一个 O_2 分子碰撞直接产生两个水分子,尽管将 H_2 和 O_2 混合可观察到水的形成. 实际上,式(3.5.40)是由一系列基元反应组成的,这些基元反应有



$$H_2 \longrightarrow 2H \tag{3.5.41a}$$



$$O_2 \longrightarrow 2O \tag{3.5.41b}$$



$$H + O_2 \longrightarrow OH + O \tag{3.5.41c}$$



$$O + H_2 \longrightarrow OH + H \tag{3.5.41d}$$



$$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H \tag{3.5.41e}$$

这 5 个基元反应构成了反应式(3.5.40)的反应机理. 同样,可以对反应式(3.5.41a～3.5.41e)写出如式(3.5.34)所示的速率方程,对反应式(3.5.40)却写不出来,因为氢和氧生成水的反应实际上是同时有多个基元反应的复杂系统.

对于一个由 n 个组元,并有 r 个基元反应组成的系统,其反应式如方程(2.5.9)所示,Z_i 组元的净生成率为它在每一个基元反应中的净生成率之和,即

$$\frac{d[Z_i]}{dt} = \sum_{s=1}^{r} \frac{d[Z_i]_s}{dt} = \sum_{s=1}^{r} (\nu''^{(s)}_i - \nu'^{(s)}_i)\left(k_+^{(s)} \prod_i [Z_i]_s^{\nu'^{(s)}_i} - k_-^{(s)} \prod_i [Z_i]_s^{\nu''^{(s)}_i}\right) \tag{3.5.42}$$

在气动热力学中,组元成分一般不用摩尔密度 α_i,而是用组元的质量密度 ρ_i 或质量比数 Y_i 来描述,三者之间的关系为 $\rho_i=\rho Y_i=M_i\alpha_i$,因此,$Z_i$ 组元的质量生成率 $d\rho_i/dt$ 和质量比数生成率的表达式为

$$\dot{\omega}_i = \rho \frac{dY_i}{dt} = M_i \frac{d[Z_i]}{dt} \tag{3.5.43}$$

式中，$\dot{\omega}_i = \mathrm{d}\rho_i/\mathrm{d}t$ 是由化学反应引起的 i 组元的质量生成率.

3.5.3　高温空气和氢-空气混合气体中的化学非平衡

1. 高温空气的化学非平衡

为了分析高温空气的化学非平衡效应，在 9 000 K 以下，选择下列 7 个主要的基元反应



$$O_2 + M \underset{k_{1-}}{\overset{k_{1+}}{\rightleftharpoons}} 2O + M \tag{3.5.44}$$



$$N_2 + M \underset{k_{2-}}{\overset{k_{2+}}{\rightleftharpoons}} 2N + M \tag{3.5.45}$$



$$NO + M \underset{k_{3-}}{\overset{k_{3+}}{\rightleftharpoons}} N + O + M \tag{3.5.46}$$



$$O_2 + N \underset{k_{4-}}{\overset{k_{4+}}{\rightleftharpoons}} NO + O \tag{3.5.47}$$



$$N_2 + O \underset{k_{5-}}{\overset{k_{5+}}{\rightleftharpoons}} NO + N \tag{3.5.48}$$



$$N_2 + O_2 \underset{k_{6-}}{\overset{k_{6+}}{\rightleftharpoons}} 2NO \tag{3.5.49}$$

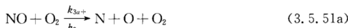


$$N + O \underset{k_{7-}}{\overset{k_{7+}}{\rightleftharpoons}} NO^+ + e^- \tag{3.5.50}$$

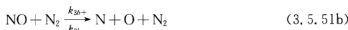
式(3.5.44)～(3.5.46)为离解反应，式(3.5.47)和(3.5.48)为分子的置换反应，在空气中，这两个反应是形成 NO 的主要反应，式(3.5.50)为电离-复合反应，因为离子 NO^+ 与电子 e^- 复合并不是生成 NO 分子，而是生成 N 和 O 原子. 上述反应式并非全部独立，如式(3.5.49)可由式(3.5.47)和(3.5.48)相加而得. 这里与上一节计算高温空气平衡成分是不相同的，对非平衡反应而言，化学反应方程无须独立. 因为化学动力学的反应机制可能包含大量的基元化学反应，其中有许多反应并不独立. 所有有可能发生的基元反应，凡是重要的和可能影响反应速率过程的反应都应考虑. 不像上一节计算平衡成分时，对 $\sum$ 个组元和 Φ 个元素的系统，只须 $(\sum - \Phi)$ 个独立的反应式，计算时所选用的反应式有一定的任意性，只要这些反应式是独立的，反应式中包含了 $\sum$ 个组元，那么，计算结果是一样的. 然而，对非平衡系统而言，必须详细说明化学动力学的反应机理.

根据上述 7 个反应式，可利用式(3.5.42)写出每一个组元的净生成率. 以 NO 的净生成率为例，在反应式(3.5.46)～(3.5.49)中包含有 NO 的生成或消失，另外，在反应式(3.5.46)中，碰撞组元 M 可以是系统中的任一组元，不同的 M 需要

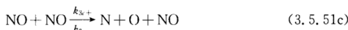
不同的速率常数,因此,式(3.5.46)实际上包括了以下7个反应式



$$NO + O_2 \underset{k_{3a-}}{\overset{k_{3a+}}{\longrightarrow}} N + O + O_2 \tag{3.5.51a}$$



$$NO + N_2 \underset{k_{3b-}}{\overset{k_{3b+}}{\longrightarrow}} N + O + N_2 \tag{3.5.51b}$$



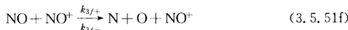
$$NO + NO \underset{k_{3c-}}{\overset{k_{3c+}}{\longrightarrow}} N + O + NO \tag{3.5.51c}$$



$$NO + O \underset{k_{3d-}}{\overset{k_{3d+}}{\longrightarrow}} N + O + O \tag{3.5.51d}$$



$$NO + N \underset{k_{3e-}}{\overset{k_{3e+}}{\longrightarrow}} N + O + N \tag{3.5.51e}$$



$$NO + NO^+ \underset{k_{3f-}}{\overset{k_{3f+}}{\longrightarrow}} N + O + NO^+ \tag{3.5.51f}$$



$$NO + e^- \underset{k_{3g-}}{\overset{k_{3g+}}{\longrightarrow}} N + O + e^- \tag{3.5.51g}$$

这样,NO的化学反应速率方程为

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}[NO]}{\mathrm{d}t} = & -k_{3a+}[NO][O_2]+k_{3a-}[N][O][O_2] \\
& -k_{3b+}[NO][N_2]+k_{3b-}[N][O][N_2] \\
& -k_{3c+}[NO]^2+k_{3c-}[N][O][NO] \\
& -k_{3d+}[NO][O]+k_{3d-}[N][O]^2 \\
& -k_{3e+}[NO][N]+k_{3e-}[N]^2[O] \\
& -k_{3f+}[NO][NO^+]+k_{3f-}[N][O][NO^+] \\
& -k_{3g+}[NO][e^-]+k_{3g-}[N][O][e^-] \\
& +k_{4+}[O_2][N]-k_{4-}[NO][O] \\
& +k_{5+}[N_2][O]-k_{5-}[NO][N] \\
& +2k_{6+}[N_2][O_2]-2k_{6-}[NO]^2
\end{aligned} \tag{3.5.52}$$

其他6个组元O_2,N_2,O,N,NO^+和e^-的化学反应速率方程与式(3.5.52)相类似.高温空气的速率常数值在一些著作中可找到,应注意的是,现有的速率常数总有一定的误差,不同的实验有不同的数据.加之,目前利用分子运动论还难以精确求得速率常数值.因此,任何一个非平衡问题的分析是否精确取决于现有速率常数的精确程度.另外,如果温度超过9 000 K,原子将出现电离,这时的化学动力学机理将比上述情形更为复杂,或者说式(3.5.51)中将包括更多的反应式.

Dunn和Kang[3]给出了一种计算高温空气中反应速率常数的方法,其计算公

式与式(3.5.37)相似,具体表达式为

$$k_+ = C_f T^{\eta_f} e^{-K_f/(\hat{R}T)} \tag{3.5.53}$$

式中,$\hat{R}=1.986$ [cal/(gmol・K)],系数 C_f,η_f和 K_f 的数值列于表 3.5,速率常数 k_+ 的单位是由 cm^3・gmol・s 组成的. $O_2+O_2 \rightleftharpoons 2O+O_2$ 反应的速率常数 k_+ 随温度 T 的变化示于图 3.15. 显然,k_+ 随 T 的变化十分迅速.

应说明的是表 3.5 和图 3.15 所给出的反应速率常数,虽然是当前常用的,但并不是很准确的. 如果要完成严格的非平衡分析,在计算前应收集更准确的速率资料.

表 3.5　高温空气中化学反应的速率常数[3]

化学反应式	C_f	η_f	K_f
$O_2+N=2O+N$	3.600 0E18	−1.000 00	118 800.
$O_2+NO=2O+NO$	3.600 0E18	−1.000 00	118 800.
$N_2+O=2N+O$	1.900 0E17	−0.500 00	226 000.
$N_2+NO=2N+NO$	1.900 0E17	−0.500 00	226 000.
$N_2+O_2=2N+O_2$	1.900 0E17	−0.500 00	226 000.
$NO+O_2=N+O+O_2$	3.900 0E20	−1.5	151 000.
$NO+N_2=N+O+N_2$	3.900 0E20	−1.5	151 000.
$O+NO=N+O_2$	3.200 0E9	1.0	39 400.
$O+N_2=N+NO$	7.000 0E13	0.0	76 000.
$N+N_2=2N+N$	4.085 0E22	−1.5	226 000.
$O+N=NO^++e^-$	1.400 0E06	1.500 00	63 800.
$O+e^-=O^++2e^-$	3.600 0E31	−2.91	316 000.
$N+e^-=N^++2e^-$	1.100 0E32	−3.14	338 000.
$O+O=O_2^++e^-$	1.600 0E17	−0.980 00	161 600.
$O+O_2^+=O_2+O^+$	2.920 0E18	−1.110 00	56 000.
$N_2+N^+=N+N_2^+$	2.020 0E11	0.810 00	26 000.
$N+N=N_2^++e^-$	1.400 0E13	0.	135 600.
$O+NO^+=NO+O^+$	3.630 0E15	−0.6	101 600.
$N_2+O^+=O+N_2^+$	3.400 0E19	−2.000 00	46 000.
$N+NO^+=NO+N^+$	1.000 0E19	−0.93	122 000.
$O_2+NO^+=NO+O_2^+$	1.800 0E15	0.170 00	66 000.
$O+NO^+=O_2+N^+$	1.340 0E13	0.31	154 540.
$O_2+O=2O+O$	9.000 0E19	−1	119 000.

续表

化学反应式	C_f	η_f	K_f
$O_2+O_2=2O+O_2$	3.240 0E19	−1	119 000.
$O_2+N_2=2O+N_2$	7.200 0E18	−1	119 000.
$N_2+N_2=2N+N_2$	4.700 0E17	−0.5	226 000.
$NO+O=N+2O$	7.800 0E20	−1.5	151 000.
$NO+N=O+2N$	7.800 0E20	−1.5	151 000.
$NO+NO=N+O+NO$	7.800 0E20	−1.5	151 000.
$O_2+N_2=NO+NO^++e^-$	1.380 0E20	−1.84	282 000.
$NO+N_2=NO^++e^-+N_2$	2.200 0E15	−0.35	216 000.

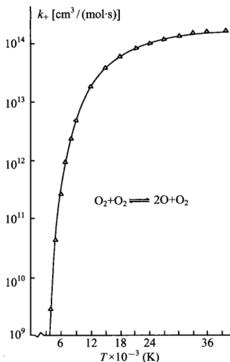


图3.15　氧气离解速率常数随温度的变化[3]

2. H_2-Air 混合气体的化学非平衡

未来的空气吸气式高超声速飞行器将采用超燃冲压发动机(SCRAM jet)推进. SCRAM jet 的燃料主要是 H_2. 因此,H_2-Air 混合气体的化学反应机理对超燃过程是

极其重要的. H_2-Air 混合气体中典型的化学反应及其反应速率常数列于表3.6[1]，k_+ 的计算公式与式(3.5.53)相同. 表 3.6 中的 M 为碰撞体，当碰撞体为 H_2 和 H_2O 时，碰撞体的影响列于表 3.7，当 M 为其他组元时，碰撞体的影响均为 1.0.

综上所述，分析和计算任何混合气体的有限速率化学动力学问题，其步骤为：1) 认真分析化学反应的机理，例如反应式(3.5.44)～(3.5.51)；2) 从文献资料中查找反应速率常数，其表达式通常如式(3.5.38)的形式；3) 写出全部组元的化学反应速率方程，形式如同式(3.5.52)；4) 联立求解速率方程，获得组元成分随时间的变化. 显然，计算工作需高速数字计算机来完成.

表 3.6　H_2-Air 混合气体中化学反应的速率常数[4]

化学反应式	C_f	η_f	K_f
$H_2+O_2=OH+OH$	1.7E13	0	48 000
$OH+H_2=H_2O+H$	2.2E13	0	5 150
$H+O_2=OH+O$	2.20E14	0	16 800
$O+H_2=OH+H$	1.80E10	1	8 900
$OH+OH=H_2O+O$	6.3E12	0	1 090
$H+OH=H_2O+M$	2.20E22	−2	0
$H+O=OH+M$	6.00E16	−0.6	0
$H+H=H_2+M$	6.40E17	−1	0
$H+O_2=HO_2+M$	1.70E15	0	−1 000
$HO_2+H=H_2+O_2$	1.30E13	0	0
$HO_2+H=OH+OH$	1.40E14	0	1 080
$HO_2+O=OH+O_2$	1.50E13	0	950
$HO_2+OH=H_2O+O_2$	8.00E12	0	0
$HO_2+HO_2=H_2O_2+O_2$	2.00E12	0	0
$H+H_2O_2=H_2+HO_2$	1.40E12	0	3 600
$O+H_2O_2=OH+HO_2$	1.40E13	0	6 400
$OH+H_2O_2=H_2O+HO_2$	6.10E12	0	1 430
$M+H_2O_2=2OH+M$	1.20E17	0	45 500
$O+O=O_2+M$	6.00E13	0	−1 000

续表

化学反应式	C_f	η_f	K_f
$N+N=N_2+M$	2.80E17	−0.75	0
$N+O_2=NO+O$	6.40E9	1.0	6 300
$N+NO=N_2+O$	1.60E13	0	0
$N+OH=NO+H$	6.30E11	0.5	0
$H+NO=HNO+M$	5.40E15	0	−600
$H+HNO=NO+H_2$	4.80E12	0	0
$O+HNO=NO+OH$	5.00E11	0.5	0
$OH+HNO=NO+H_2O$	3.60E13	0	0
$HO_2+HNO=NO+H_2O_2$	2.00E12	0	0
$HO_2+NO=NO_2+OH$	3.43E12	0	−260
$H+NO_2=NO+OH$	3.50E14	0	1 500
$O+NO_2=NO+O_2$	1.00E13	0	600
$M+NO_2=NO+O$	1.16E16	0	66 000

表 3.7　H_2-Air 反应中碰撞体的影响

化学反应式	碰撞体的影响			
$H+OH+M=H_2O+M$	H_2	1.0	H_2O	6.0
$H+O+M=OH+M$	H_2	1.0	H_2O	5.0
$H+H+M=H_2+M$	H_2	2.0	H_2O	6.0
$H+O_2+M=HO_2+M$	H_2	2.0	H_2O	16.0
$M+H_2O_2=2OH+M$	H_2	1.0	H_2O	15.0

第 4 章　高温无黏冻结、平衡和非平衡流动

4.1 引　言

气动热力学所研究的高超声速或高温流动必须考虑流动的物理化学状态，从这个观点出发，可把高温流动分为平衡流、冻结流和非平衡流. 这三种流动的精确定义是：

冻结流动——反应速率常数 $k_+=k_-=0$ 和振动松弛时间 $\tau\to\infty$ 的流动；

平衡流动——反应速率常数 $k_+=k_-\to\infty$ 和振动松弛时间 $\tau=0$ 的流动；

非平衡流动——反应速率常数为有限值和(或)振动松弛时间为有限值的流动.

假定在一个高温流场中，压力 p 和温度 T 等流动参数是空间和时间的变量，如果沿流线运动的流体微元的内部能量模式和化学成分能瞬时调整到当地 p 和 T 值下的局部平衡值，即有无限大的反应速率和零松弛时间，这样的流动为**平衡流**；如果流体微元沿流线其内部能量模式和化学成分不发生变化，即有零反应速率和无限长的松弛时间，这样的流动为**冻结流**；如果流体微元的内部能量模式和化学成分沿流线变化，又不能调整到当地的平衡值，即反应速率和松弛时间均为有限值，这样的流动为**非平衡流**. 显然，平衡流和冻结流是非平衡流的两种极限状态，从严格意义上讲，高温流动均为非平衡流动.

尽管真实的平衡流和冻结流在自然界中并不存在，然而，许多流动非常接近于这两种极限情形，在分析时可采用这样的假设. 正如真正的等熵流并不存在一样，但利用等熵流假定对许多实际问题可作出很精确的分析. 判断流动是否接近于平衡流或冻结流，取决于流动时间和反应时间之间的比较，即

$$Dm = \frac{\tau_d}{\tau_c} \tag{4.1.1}$$

式(4.1.1)称为达姆柯勒(Damköhler)数. 其中,τ_d 为流体微元在流场中运动的特征时间,用流体力学参数作粗略估计,$\tau_d \approx L/V_\infty$,这里 V_∞ 是流速,L 为流场的特征长度,如飞行器的体长或喷管长度,那么,τ_d 近似为流体微元在流场中的滞留时间,即流体微元流经物体或通过喷管的时间. 因此,τ_d 为流体动力学时间. τ_c 为化学反应达到平衡或振动能达到平衡所需的特征时间,由化学动力学数据确定,如氧分子通过三体复合产生,其复合时间 τ_c 可由下式表示[参见文献[19]式(B-4-7)]

$$\tau_c^{-1} = 2k_- \left(\frac{p}{\hat{R}T}\right)^2 \tag{4.1.2}$$

式中,k_- 为复合速率常数. 这时,流动特征时间与反应特征时间之比可表示为

$$Dm = 2k_- \left(\frac{p}{\hat{R}T}\right)^2 \frac{L}{V_\infty} \tag{4.1.3}$$

流动的化学状态可根据 Dm 数的大小划分为以下 3 种情形:

1) 当 $Dm \gg 1$ 时,即 $\tau_d \gg \tau_c$ 的极限情形,这表明流体微元在流场中滞留的时间足够长,微元的热力学和化学特性有充分的时间自身调节,达到局部热力学和化学平衡值. 这种情形为平衡流. 在平衡流中,组元浓度可通过平衡常数确定,因此不需用扩散方程.

2) 当 $Dm \ll 1$ 时,即 $\tau_d \ll \tau_c$ 的极限情形,这表明流体微元在流场中滞留的时间非常短,微元在发生任何化学变化之前已通过了流场. 这种情形为冻结流. 在冻结流中,组元的生成率为零,黏性冻结流的浓度由扩散方程确定,与在热力学平衡条件下的局部温度无关.

3) 流体的实际化学状态总是在上述两种极限情形之间,特别是 τ_d 和 τ_c 为同量级时为非平衡流. 在非平衡流中,化学反应在有限速率下进行,在整个流场中,不一定都达到热力学平衡状态. 这里,化学动力学因素是重要的.

准确地确定 Dm 数,需要根据守恒方程进行具体计算. 当 Dm 数大到某个值,组元浓度已接近局部平衡值时,我们取该 Dm 值作为非平衡与平衡流的界限. 当 Dm 数小到某个值,组元浓度接近化学冻结时,我们取该 Dm 值作为非平衡与冻结流的界限.

对于再入地球大气层的飞行器,用飞行条件表示 Dm 数,可以确定冻结流、非平衡流和平衡流的高度和速度的范围. 当然,这个范围的准确程度取决于化学动力学速率数据的准确程度.

本章讨论上述 3 种化学状态的无黏流动. 这 3 种化学状态的黏性流动将在以

后各章中讨论.

4.2　高温无黏冻结流动

高温无黏冻结流动的基本特征是流体微元的化学成分在空间和时间上保持常数. 这个特征仅对无黏流适用. 对黏性流动由于扩散效应流体微元的成分可能改变. 关于扩散对黏性化学冻结流的影响在第 6 章和第 7 章中讨论.

4.2.1　无黏冻结流动的热力学特性

在高温混合气体流场中，把气体成分任意固定在某初始值上，计算在这个条件下的部分离解气体的流动是有实际用处的. 假定在某种情况下化学反应突然中止，那么，虽然分子碰撞仍然发生，但分子结构不变化，即所有组元的分子平动和多原子组元的分子转动一直处于平衡状态，多原子组元的振动能或固定在某初始值、或者处于平衡而取其完全激发值，那么，这种固定成分的完全气体混合物将具有量热完全气体的性质. 只要将 R, c_v, c_p 和 γ 取为适合于初始条件下的常数值，那么，利用气体动力学无黏流基本方程组和熟知的量热完全气体状态方程就能很快完成流动的计算. 因此，求解无黏冻结流动的问题，主要是找出满足初始条件的气体特性.

对一个有反应的完全气体混合物而言，用 i 组元的状态方程(2.2.17)和 $p=\sum p_i$，有

$$\frac{p}{\rho}=\eta\hat{R}T \tag{4.2.1}$$

式中，$\eta=\sum\eta_i$ 为单位质量混合气体的摩尔数(即摩尔-质量比数). 另外，混合气体的状态方程在形式上也能写成

$$\frac{p}{\rho}=ZR^*T \tag{4.2.2}$$

式中，Z 为压缩因子，R^* 为该混合气体在低温参考态下没有离解时的特定气体常数，比较式(4.2.1)和(4.2.2)，表明 $ZR^*=\eta\hat{R}$. 在低温参考态下，由式(2.2.2)和(2.2.7)可得 $R^*=\eta^*\hat{R}$，这里 η^* 是参考态下单位质量的摩尔数，由此可得

$$Z=\frac{\eta}{\eta^*}=\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}^*} \tag{4.2.3}$$

式中，$\mathcal{N}$为混合气体的总摩尔数. 如果混合气体的成分冻结，即 η 和 $\mathcal{N}$ 值不变，因而 Z 值是常数. 在这种情况下，方程(4.2.1)和(4.2.2)都是通常的完全气体形式，可统一写成

$$\frac{p}{\rho}=R_{\mathrm{f}}T \tag{4.2.4}$$

式中，R_{f} 为特定冻结气体常数. 并有

$$R_{\mathrm{f}}=\eta\hat{R}=ZR^{*} \tag{4.2.5}$$

Z 值能在各种各样的高温气体的表或图中找到，由此可得到冻结流任何初始条件下的 R_{f} 值.

冻结比热的计算方法 假定高温混合气体仅由单原子和双原子气体组成. 对空气而言，这一假定可适用到 8 000 K. 用下标 1 和 2 分别表示单原子组元和双原子组元，则冻结定容比热可表示为

$$c_{v\mathrm{f}}=\eta_{1}c_{v1}+\eta_{2}c_{v2} \tag{4.2.6}$$

式中，$c_{v\mathrm{f}}$为单位质量混合气体的冻结比热，η_1 和 η_2 为两类组元在单位质量混合物中的总摩尔数，c_v 为组元的摩尔定容比热. 在每一类中的组元数没有限制. 根据第 3.3.1 节的分析，有 $c_{v1}=\frac{3}{2}\hat{R}$ 和 $c_{v2}=A\hat{R}$，如果振动能冻结，则 $A=\frac{5}{2}$；如果振动能假定全激发，则 $A=\frac{7}{2}$. 所以，式(4.2.6)变为

$$c_{v\mathrm{f}}=\hat{R}\left(\frac{3}{2}\eta_{1}+A\eta_{2}\right) \tag{4.2.7}$$

也可用 Z 来表示式(4.2.7). 假定低温状态全部由双原子组元组成，即 $\eta^{*}=\eta_2^{*}$，那么，$(\eta^{*}-\eta_2)$就是已经离解的单位质量双原子组元的摩尔数，生成的单原子摩尔数为 $\eta_1=2(\eta^{*}-\eta_2)$. 由于混合气体单位质量的摩尔数为 $\eta=\eta_1+\eta_2$. 利用这些关系可以解得

$$\eta_{2}=2\eta^{*}-\eta \tag{4.2.8}$$

$$\eta_{1}=2(\eta-\eta^{*}) \tag{4.2.9}$$

根据式(4.2.3)，有 $\eta=Z\eta^{*}$，代入以上两式，得

$$\eta_{2}=\eta^{*}(2-Z) \tag{4.2.10}$$

$$\eta_{1}=2\eta^{*}(Z-1) \tag{4.2.11}$$

又因为 $\eta^{*}\hat{R}=R^{*}$，把这些关系式代入式(4.2.7)，得

$$c_{v\mathrm{f}}=R^{*}[(2A-3)+(3-A)Z] \tag{4.2.12}$$

对量热完全气体，定压比热 $c_p=c_v+R=c_v+ZR^{*}$，因此，冻结定压比热为

$$c_{pf}=R^*\left[(2A-3)+(4-A)Z\right] \tag{4.2.13}$$

最后，根据定义可得到冻结比热比 γ_f 为

$$\gamma_f=\frac{c_{pf}}{c_{vf}} \tag{4.2.14}$$

在特殊情况下，上述冻结比热表达可简化为

(1) **化学成分冻结，振动能也冻结**（指振动能保持为常数，不参与能量交换）. 在这种情况下，A 值为$\frac{5}{2}$，式(4.2.12)～(4.2.14)变为

$$\left.\begin{aligned}c_{vf}&=R^*\left(2+\frac{1}{2}Z\right)\\c_{pf}&=R^*\left(2+\frac{3}{2}Z\right)\\\gamma_f&=\frac{4+3Z}{4+Z}\end{aligned}\right\} \tag{4.2.15}$$

(2) **化学成分冻结，振动能完全激发**. 在这种情况下，A 为$\frac{7}{2}$，那么式(4.2.12)～(4.2.14)变为

$$\left.\begin{aligned}c_{vf}&=R^*\left(4-\frac{1}{2}Z\right)\\c_{pf}&=R^*\left(4+\frac{1}{2}Z\right)\\\gamma_f&=\frac{8+Z}{8-Z}\end{aligned}\right\} \tag{4.2.16}$$

如果混合气体中的双原子分子全部离解，由式(4.2.3)有 $Z=\eta_1/\eta^*=2$，根据式(4.2.15)和(4.2.16)，得 $\gamma_f=\frac{5}{3}$；如果混合气体中未发生离解，则 $Z=1$，根据式(4.2.15)，得 $\gamma_f=\frac{7}{5}$；而根据式(4.2.16)，得 $\gamma_f=\frac{9}{7}$. 这些值在假定条件下都是正确的.

4.2.2　无黏冻结流与平衡流的比较

冻结流与平衡流有很大的区别. 图 4.1(a)是冻结喷管流与平衡喷管流的定性描述，气源为纯氧并完全离解，因此流动开始时，$Y_O=1$，而 $Y_{O_2}=0$（参看图 4.1(c)）. 如果是平衡流，由于膨胀使温度下降，氧原子将复合成氧分子，故随距离增加，Y_O 减小，而 Y_{O_2} 增大. 若膨胀面积比很大，以至于出口静温接近于室温，则平

衡条件要求氧原子全部复合，出口处 $Y_O=1$，而 $Y_{O_2}=1$. 图 4.1(c)中用实线表示了上述变化. 如果流动是化学冻结的，那么，质量比数 Y_O 和 Y_{O_2} 沿距离保持为常数，图中用虚线表示. 复合反应是放热反应，因为两个氧原子的零点能远大于 1 个氧分子的零点能，复合反应释放的能量转变成分子的平动、转动和振动能，因此，平衡流动的温度高于冻结流动的温度，如图4.1(b)所示.

再讨论振动冻结流. 这种流动的振动能为常数，图 4.2 是气体分子振动被激发但并无化学反应的喷管流动. 假定气源为纯氧，气源温度足以使 O_2 的振动能激发，但O_2不出现离解. 若流动处于局部热力学平衡，其平动、转动和振动能分

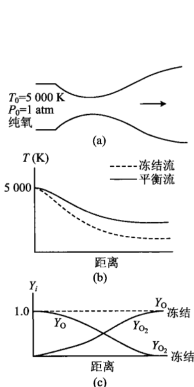


图 4.1　喷管化学反应冻结与平衡流动的比较

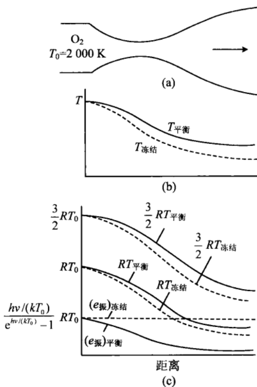


图 4.2　喷管振动冻结和振动平衡流动的比较

别由式(3.3.2)、(3.3.4)和(3.3.6)给出. 图 4.2(c)用实线表示这三种能量在喷管流中的变化. 现在，如果是振动冻结流，那么 $e_{振}$ 为常数，并等于气源中的 $e_{振}$ 值，在图 4.2(c)中用水平虚线表示. 这时只有平动和转动模式的能量是可变的. 由于振动

模式中的能量被锁闭，所以振动冻结流中的 $e_{平}$ 和 $e_{转}$ 小于平衡流时的值，如图中用虚线所示. 我们知道温度正比于平动（或转动）能，基于同样的理由，振动冻结流的温度小于平衡流温度，如图 4.2(b).

4.3　高温无黏平衡流动

平衡高温流动的定义包括两个方面. 一是局部热力学平衡：流场任一位置处于当地温度下的局部玻尔兹曼分布（参看式(3.2.25)），每一个组元的能量由方程(3.3.7)或(3.3.8)给出. 二是局部化学平衡：流场任一位置处的当地化学成分与用当地温度和当地压力通过平衡常数所计算的平衡化学成分相同. 本章讨论满足这两种平衡条件的高温无黏流动.

4.3.1　高温无黏平衡流动的控制方程

首先分析高温对气体动力学基本方程组的影响. 气体动力学基本方程组由基于质量守恒定律的连续性方程、基于牛顿第二定律的动量方程和基于能量守恒定理（热力学第一和第二定律）的能量方程所组成. 显然这些守恒定律与流体是否有化学反应无关. 因此在形式上高温绝热无黏流方程组与气体动力学方程组是一样的.

用矢量和随体导数写出的高温无黏平衡流动的控制方程为[1]

连续方程
$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho V)=0 \tag{4.3.1}$$

动量方程
$$\rho\frac{\mathrm{D}V}{\mathrm{D}t}=-\nabla p \tag{4.3.2}$$

能量方程
$$\rho\frac{\mathrm{D}h_0}{\mathrm{D}t}=\frac{\partial p}{\partial t} \tag{4.3.3}$$

式中

$$h_0=h+\frac{1}{2}V^2 \tag{4.3.4}$$

应注意的是，在能量方程中没有化学反应引起的能量附加项，事实上这一能量变化包括在 h 中，这里 h 是绝对焓（参看式(3.3.39)），这样，由于化学反应产生的当地能量变化在计算过程中已自动计入了.

流动方程(4.3.1)～(4.3.3)有3个方程4个未知量ρ,V,p和h，因此还需补充气体的平衡热力学特性方程，如

$$T = T(p,h) \tag{4.3.5}$$

$$p = p(\rho,h) \tag{4.3.6}$$

这样，方程(4.3.1)～(4.3.3)、(4.3.5)和(4.3.6)组成5个未知量ρ,V,p,h和T的5个方程，是封闭的. 其中T不仅是流动的重要参数，而且在计算由统计热力学给出的平衡常数、内能和焓时是必不可少的.

求解方程(4.3.5)和(4.3.6)的方法，正如第3.3节和第3.4节所述，有4种选择：

1) 对流动作数值解时，将统计热力学计算平衡气体特性的公式构成一个子程序，在求解流动方程的同时直接计算气体的热力学参数；

2) 如果有合适的平衡热力学特性表，可查表获得，例如高温空气表；

3) 如果有适用的平衡热力学特性关系式，可用关系式进行计算；

4) 可利用平衡热力学特性曲线图，例如经放大的适合工程应用的高温空气Mollier图.

显然，即使是最简单的高温流动问题，用上述方程组求解都无法获得解析表达式.

4.3.2 平衡正激波和斜激波

考虑如图4.3所示的正驻激波. 波前条件是已知的. 如果激波足够强，波后温度T_2很高，以至于气体分子出现振动激发和化学反应. 假定波后气体处于局部热力学平衡和化学平衡，现在要计算激波后气体的特性.

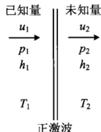


图4.3 正激波求解图

定常、一维、积分形式的正激波流动方程为

连续方程 $$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \tag{4.3.7}$$

动量方程 $$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2 \tag{4.3.8}$$

能量方程 $$h_1 + \frac{1}{2}u_1^2 = h_2 + \frac{1}{2}u_2^2 \tag{4.3.9}$$

这些是熟知的正激波基本方程，正如上一节所讨论的，这组方程对有或无化学反应气体都是适用的. 高温气体的平衡热力学特性认为是已知的，无论是用数表、图表查出或直接计算，都可用下列函数关系(即状态方程)表示

$$p_2 = p(\rho_2, h_2) \tag{4.3.10}$$

$$T_2 = T(p_2, h_2) \tag{4.3.11}$$

我们知道，在气体动力学教科书中对量热完全气体有一系列以波前马赫数 M_1 为函数的 $p_2/p_1, T_2/T_1, M_2$ 等等的正激波关系式. 然而，对振动激发或化学反应气体不能获得简单的公式，必须对方程组(4.3.7)～(4.3.11)进行数值解. 为了求解方便，先对方程(4.3.7)～(4.3.9)进行重新组合. 由式(4.3.7)有

$$u_2 = p_1 u_1/\rho_2 \tag{4.3.12}$$

将其代入式(4.3.8)式，经整理后可得

$$p_2 = p_1 + p_1 u_1^2\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \tag{4.3.13}$$

将式(4.3.12)代入式(4.3.9)，经整理后可得

$$h_2 = h_1 + \frac{1}{2}u_1^2\left[1 - \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^2\right] \tag{4.3.14}$$

这样，将 p_2 和 h_2 变成未知量 ρ_1/ρ_2 的函数. 求解步骤是：

1) 设定一个 ρ_1/ρ_2 值，通常取 $\rho_1/\rho_2=0.1$；
2) 由式(4.3.13)和(4.3.14)算出 p_2 和 h_2；
3) 由算出的 p_2 和 h_2，根据式(4.3.10)算出 ρ_2；
4) 由步骤3得到的 ρ_2，产生一个新的 ρ_1/ρ_2 值；
5) 用新的 ρ_1/ρ_2 值，重复步骤2～4，直至收敛，通常收敛很快；
6) 由以上解得的 p_2, h_2 和 ρ_2 值，由式(4.3.11)解出 T_2；
7) 再由方程(4.3.12)，解出 u_2.

这样，根据已知的波前特性，通过以上步骤1)～7)的计算，就能得到波后的全部特性.

量热完全气体与化学反应气体的正激波关系之间存在实质性的区别. 对量热完全气体，正激波的函数关系为

$$\rho_2/\rho_1 = f_1(M_1)$$
$$p_2/p_1 = f_2(M_1)$$
$$h_2/h_1 = f_3(M_1)$$

在这种情况下，激波前后的特性比仅取决于来流马赫数 M_1. 然而，对平衡化学反应气体，其正激波的函数关系可表示为

$$\rho_2/\rho_1 = g_1(u_1, p_1, T_1)$$
$$p_2/p_1 = g_2(u_1, p_1, T_1)$$
$$h_2/h_1 = g_3(u_1, p_1, T_1)$$

要获得正激波前后的特性比需要3个来流参数. 其中，来流速度 u_1 是必不可少的，另外，因波后的平衡成分取决于 p_2 和 T_2，而 p_2 和 T_2 与 p_1 和 T_1 有关. 基于同样

的理由，对热完全气体而言，气体不发生化学反应，但振动能和电子能受到激发，在这种情况下正激波前后的特性比取决于两个来流条件 u_1 和 T_1.

值得说明的是，对于正激波后的高温气体而言，马赫数不起重要作用. 事实上在有化学反应的高温流动中，马赫数是一个没有用的量，这种流动主要受速度、温度和压力的控制.

第 1 章图 1.6 比较了将正激波流动视为量热完全气体和平衡反应气体的区别，显然，量热完全气体大大地高估了波后温度，这是因为，若将空气视为量热完全气体，那么正激波前的动能转化成波后气体分子的平动和转动能；若将空气视为热完全或化学反应气体，则正激波前的动能转化成波后气体分子所有的能量模式或变成化学生成物的零点能，因此后者温度要低得多. 下面以激波管或激波风洞性能参数的具体算例加以说明. 激波风洞是进行气动热力学实验研究的重要设备. 当激波管中入射激波的速度很高时，计算入射激波波后平衡气体参数的计算方法实质上与以上介绍的方法是相同的. 入射激波前后的参数比就是正激波前后的参数比，两个算例的计算结果列于表 4.1.

由表 4.1 所列数据可看出，化学反应对温度的影响最大，所有有化学反应的流动都是如此，足见温度是最敏感的变量. 相反，压力的变化不大，因为压力主要受控于流体力学而较少依赖于热力学. 这可通过动量方程(4.3.8)加以说明. 对高速流动，正激波前后有 $u_2 \ll u_1$ 和 $p_2 \gg p_1$，因此，式(4.3.8)可变成 $p_2 \approx \rho_1 u_1^2$，这是常用的高超声速近似，这一近似表明 p_2 主要取决于来流速度，而热力学效应是第二位的.

表 4.1　激波管中平衡入射激波前后的参数比

	氮　气[13]		空　气[14]	
	平衡反应氮气	量热完全氮气 $r=1.4$	平衡反应空气	量热完全空气 $r=1.4$
p_2/p_1	175.05	167.83	1 387	1 286
ρ_2/ρ_1	7.317 3	5.798 7	15.20	5.973
h_2/h_1	29.262	28.943	212.7	215.3
T_2/T_1	23.922	28.943	41.65	215.3
计算条件	$p_1=0.1$ atm $T_1=298$ K $V_1=4\ 230$ m/s		$p_1=630$ Pa $T_1=273$ K $V_1=11\ 000$ m/s	

平衡离解和电离气体，在温度不变的情况下，随着压力升高其原子和电子的质量比数减小，也就是说压力有抑制离解和电离的作用，这种影响趋势对平衡正激波特性的影响示于图 4.4. 这是在 3 种不同的 p_1 值下温度比 T_2/T_1 随来流速度 u_1 的变化曲线. 这些曲线表明，p_1 值较高时，T_2/T_1 值也较大，其原因就在于波后气体的离解度和电离度减小，有较多的能量变成粒子的运动能，而不是变成离解或电离生成物的零点能.

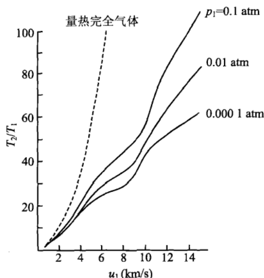


图 4.4　平衡空气正激波温度比随速度和压力的变化

基于高速飞行器在大气层中飞行时的高温效应特别重要，图 4.5 较详细地给出了平衡正激波特性的计算结果. 该图以高度为参变量，画出了正激波波后温度 T_2 随来流速度 u_1 的变化. 其中，图 4.5(a)的速度范围小于轨道速度，温度 T_2 主要受空气离解的影响，图 4.5(b)的速度范围接近和大于轨道速度，温度 T_2 主要受电离的影响. 同样，这两张图也可看出压力的影响，由于大气压力随高度增加而减小，所以在给定的速度下，T_2 随高度减小(压力相应增大)而增加. 通过图 4.5 可大致读出温度的大小，例如，速度 $u_1=3$ km/s时(典型的高超声速运输机的巡航速度)，$T_2\approx 3\ 000$ K；速度 $u_1=7.9$ km/s 时(航天飞机或空天飞行器的轨道速度)，$T_2\approx 7\ 000$ K；速度 $u_1=11$ km/s 时(Apollo 登月飞行器、轨道转换器的再入速度)，$T_2\approx 11\ 000$ K. 由图 4.5(a)还可看出，当速度超过1.8 km/s(马赫数 $M\approx 6$)时，化学反应开始影响正激波的特性.

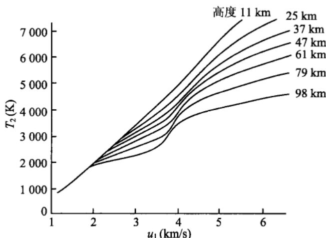


图 4.5(a)　正激波后温度随速度和高度的变化[15]

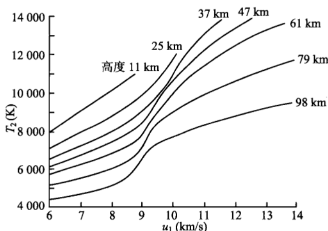


图 4.5(b)　正激波后温度随速度和高度的变化[15]

图 4.6(a)和 4.6(b)是以高度为参变量，正激波的密度比 ρ_2/ρ_1 随速度 u_1 的变化曲线. 我们知道，对于量热完全气体，当 $M_\infty \to \infty$ 时，$\rho_2/\rho_1 \to (\gamma+1)/(\gamma-1)$. 例如 $\gamma=1.4$ 的空气，$\rho_2/\rho_1 \to 6$. 然而，图 4.6 的结果表明，ρ_2/ρ_1 强烈地受到化学反应的影响，比值远大于 6，最高可超过 22. 另外，ρ_2/ρ_1 值与高超声速钝头体前缘激波的脱体距离有关. 就量热完全气体而言，球头半径为 R_b 的激波脱体距离 δ 近似为

$$\frac{\delta}{R_b}=\frac{\rho_1/\rho_2}{1+\sqrt{2(\rho_1/\rho_2)}} \tag{4.3.15}$$

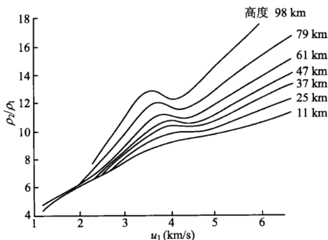


图 4.6(a)　正激波后密度随速度和高度的变化[15]

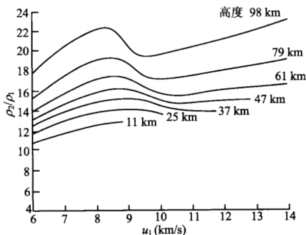


图 4.6(b)　正激波后密度随速度和高度的变化[15]

在高速极限情形，ρ_1/ρ_2远小于 1，因此式(4.3.15)近似为

$$\frac{\delta}{R_b}\approx\frac{\rho_1}{\rho_2}=\frac{1}{\rho_2/\rho_1} \tag{4.3.16}$$

可见，正激波密度比的主要作用之一是影响脱体距离. 密度比ρ_2/ρ_1越大，脱体距离越小. 化学反应使ρ_2/ρ_1值增大，因而使激波脱体距离减小，故化学反应气体的激波更靠近壁面，如图4.7 所示.

下面讨论平衡气体的斜激波. 图 4.8 为斜激波流动图，对直斜激波而言，由切向动量方程可知，波前和波后的切向速度分量 $V_{t1}=V_{t2}$，它不受高温效应的影响，因此，越过斜激波的热力学变化仅取决于垂直于激波的上游分速 V_{n1}. 可见，高温平衡化学反应气体的斜激波流动与上游速度为 $u_1=V_{n1}$ 的正激波流动是类似的. 这样，方程(4.2.12)～(4.2.14)的分析亦适用于斜激波流动. 根据图 4.8，有

$$\tan(\beta-\theta)=\frac{V_{n2}}{V_{t2}} \tag{4.3.17}$$

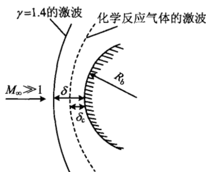


图 4.7 化学反应气体和量热完全气体钝体弓形激波的相对位置

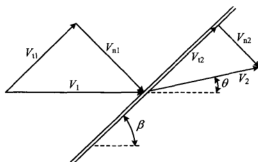


图 4.8 斜激波的几何关系

其中，β 为激波角，θ 为气流偏转角. 因为 $V_{t2}=V_{t1}$，故方程(4.3.17)又可写成

$$\tan(\beta-\theta)=\frac{V_{n2}}{V_{n1}}\frac{V_{n1}}{V_{t1}}=\frac{V_{n2}}{V_{n1}}\tan\beta \tag{4.3.18}$$

该式给出了激波角 β、偏转角 θ 和上游速度 V 之间的关系，结合对方程(4.3.12)～(4.3.14)所叙述的正激波的数值解法，对平衡斜激波流动，求解方程(4.3.18)可得 θ-β-V 图，该图与量热完全气体的 θ-β-M 图相类似. 图 4.9(a)为高温平衡空气的 θ-β-V图，图中实线为 V_1 为不同数值时 β 随 θ 的变化，为了比较，图中用虚线画出了量热完全气体的计算结果. 从这些结果可看出：(1) 从定性上看，平衡化学反应气体与量热完全气体的结果是类似的. (2) 对平衡化学反应气体而言，马赫数 M_1 不是重要参数，与正激波一样，斜激波的特性取决于 V_1，p_1 和 T_1. (3) 密度比的变化十分明显. 考虑图 4.9(a)的弱解(图中下部的曲线)，对给定的 θ 角，平衡气体的 β 角小于 $\gamma=1.4$ 量热完全气体的 β 值，也就是说平衡气体的斜激波更靠近表面，正

如图4.9(b)所示. 图 4.9(b)是尖楔的流动，与图 4.7类似. 其原因就在于平衡气体斜激波的 ρ_2/ρ_1 值较大. 有趣的是图 4.9(a)的强解(图中顶部曲线)，其结论正好相反，即化学反应气体的激波角增大，不过实际应用中总是弱解. (4) 化学反应使直斜激波的最大偏转角 θ_{max}增大.

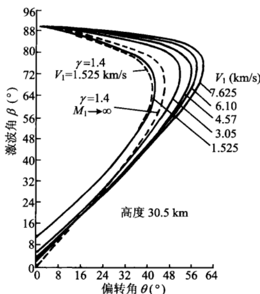


图 4.9(a)　高温空气斜激波的 β-θ 关系曲线[16]

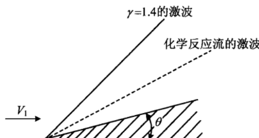


图4.9(b)　量热完全气体与平衡化学反应气体斜激波的比较

4.3.3　平衡一维喷管流动

现在考虑通过收缩-扩张 Laval 喷管的无黏绝热高温流动，见图 4.10. 气源压

力和温度分别为 p_0 和 T_0，喷管喉部条件加 * 表示，出口条件用下标 e 表示. 例如高温风洞的喷管，这类风洞将气源加热至高温，或是用电弧加热(电弧风洞)、或是用激波加热(激波风洞)等. 在激波风洞中，喷管置于激波管末端，反射激波后的气源为高温高压气体. 图 4.10 的喷管也可能是火箭发动机，这时气源条件取决于燃烧室中燃料与氧化剂的燃烧. 无论是高温风洞或火箭发动机，通过喷管的流动是有化学反应的. 假定整个喷管流动处于当地化学平衡，现在讨论化学反应气体在喷管中的流动特性.

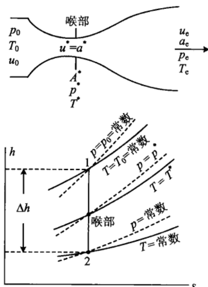


图 4.10　利用 Mollier 图求解喷管平衡流动的说明

喷管平衡化学反应流动是等熵流. 证明如下：已假定流动是无黏绝热的，这并不能保证化学反应流动是可逆的. 对平衡化学反应流，由热力学第一和第二定律的结合形式有

$$TdS = dh - dp/\rho \tag{4.3.19}$$

根据式(4.3.4)，对绝热流动，h_0 = 常数，取其微分形式，可得

$$dh + VdV = 0 \tag{4.3.20}$$

根据方程(4.3.2)，沿流线可得熟知的欧拉方程

$$dp = -\rho VdV \tag{4.3.21}$$

或

$$VdV = -\frac{1}{\rho}dp \tag{4.3.22}$$

所有这些方程对化学反应流都是适用的. 将式(4.3.22)代入式(4.3.20)可得

$$dh - \frac{1}{\rho}dp = dh - vdp = 0 \tag{4.3.23}$$

这样，由式(4.3.19)和(4.3.23)可知

$$TdS = 0 \tag{4.3.24}$$

这就证明了平衡化学反应喷管流为等熵流. 由于方程(4.3.24)是由动量和能量方程联合得出的，因此，分析流动时，能量方程或动量方程都代表等熵流. 以上是平衡化学反应流动的一般结论，并未对系统引入可逆性假定. 如果平衡反应系统初始条件为 p_1 和 T_1，由于某种原因偏离了这个条件，然后又回到 p_1 和 T_1，则其化学成分不变，这表明平衡化学反应系统是可逆的. 因此，任何无激波、无黏、绝热平衡化学反应流是等熵流. 这个结论适用于任何无激波的局部热力学和化学平衡流动.

现在讨论拟一维流. 这种流动以横截面积 A 为变量，所有流动特性在给定的截面上是均匀分布的. 这样，流动本身无论是二维或三维的，其特性仅随 x 而变化，即 $p=p(x)$，$V=u=u(x)$，$T=T(x)$等. 这种流动称为拟一维流.

平衡化学反应拟一维喷管的喉部流动为声速流. 既然流动是等熵的，利用面积-速度关系就可获得喉部速度. 对任何气体都适用的一维等熵流的面积-速度关系为

$$\frac{dA}{A} = (M^2 - 1)\frac{du}{u} \tag{4.3.25}$$

当 $M=1$ 时，$dA/A=0$. 喷管喉部 $dA=0$，因此，平衡化学反应喷管流的喉部为声速流.

求解化学反应喷管流用图解法最为直观. 参看图 3.11 所示的平衡空气特性的 Mollier 图，图上可以查出 p 和 T 为常数时 h 随 s 的变化. 在图上的任一已知点，不仅给出了该点的 h 和 s 值，还给出了 p 和 T 值以及其他的平衡热力学特性. 图 4.10 的下图为 Mollier 简图，图上点 1 表示喷管的已知气源条件. 因为流动等熵，所以整个喷管流任一喷管位置处的流动条件必定落在通过点 1 的垂线上. 比如 $u=u_2\neq 0$ 的 2 点位置可这样获得：由式(4.3.4)有

$$h_1 + \frac{1}{2}u_1^2 = h_2 + \frac{1}{2}u_2^2 = h_0 = \text{常数} \tag{4.3.26}$$

或

$$\Delta h = h_0 - h_2 = \frac{1}{2}u_2^2 \tag{4.3.27}$$

因此，对于给定的速度 u_2，由式(4.3.27)就可找出点 2 的位置，再由通过点 2 的等压线和等温线得到 p_2 和 T_2. 在已知气源条件的情况下，通过喷管的膨胀流动的热

力学特性可作为速度的函数进行计算.

另外,对平衡化学反应流,声速 $a\equiv(\partial p/\partial\rho)_s$ 是热力学状态函数之一,如

$$a = a(h,s) \tag{4.3.28}$$

所以,图 4.10 上每一点对应 1 个 a 值.那么,沿着通过点 1 的垂线上必定有这样 1 个点,在该点位置的速度等于声速,并用星号表示,则有 $u=a=u^*=a^*$.在平衡喷管流动中声速流相应于喉部流,故该点代表喉部条件,其热力学参数分别为 p^*,T^* 和 ρ^*.再根据拟一维流的连续方程,有

$$\rho u A = \rho^* u^* A^* \tag{4.3.29}$$

或

$$\frac{A}{A^*} = \frac{\rho^* u^*}{\rho u} \tag{4.3.30}$$

这就是平衡喷管流以速度为函数计算喷管面积比的公式.

在已知气源条件的情况下,利用 Mollier 图可计算平衡喷管流的 u,p,T 和 A/A^*.替代上述图解法的另一种方法是借助于平衡热力学特性表对方程(4.3.20)、(4.3.21)和(4.3.29)进行数值解.

我们知道,对量热完全气体的喷管流动,可得出一组代数关系式,喷管流动的特性仅取决于当地马赫数,即 $p/p_0=f_1(M)$,$T/T_0=f_2(M)$和 $A/A^*=f_3(M)$等.这里,对于化学平衡喷管流动却不能获得这样的关系式.与上一节讨论的激波关系相类似,平衡喷管流的函数关系可表示为:$p/p^*=g_1(p_0,T_0,u)$,$T/T^*=g_2(p_0,T_0,u)$ 和 $A/A^*=g_3(p_0,T_0,u)$等,它取决于 3 个参数,而且马赫数对平衡喷管流并不重要.事实上,对任何高温化学平衡流都不能获得解析关系式,不得不借助于数值方法或图解法.

图 4.11 是高超声速风洞高温空气平衡喷管膨胀流的计算结果.已知 $T_0=8\,000$ K,$p_0=100$ atm,图中显示了 N_2,O_2,N,O 和 NO 的摩尔-质量比数随面积比的变化.气源空气的离解度较高,当空气混合气体从喷管喉部 $A/A^*=1$ 膨胀到喷管出口 $A/A^*=1\,000$的过程中,气体温度下降,致使 N 和 O 复合成分子,即 η_N 和 η_O减小,η_{N_2} 和 η_{O_2} 增大.

图 4.12 是平衡化学反应流通过火箭喷管的典型结果[2],图中显示了平衡温度随面积比的变化.为了比较,图中同时给出了将气体视为 $\gamma=1.2$ 的量热完全气体的计算结果.气源条件是氧化剂(N_2O_2)与燃料(一半 N_2H_4 和一半不对称的二甲基肼)平衡燃烧的产物,氧化剂与燃料之比为 2.25,燃烧室压力为 4 atm.图中平衡燃烧气体的温度高于量热完全气体温度,原因是:在气源条件下,混合气体中原子组元(O 和 H)的百分比较高,具有的零点能也高.经喷管膨胀变冷后,分子产物

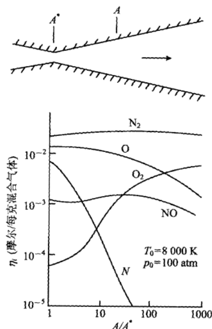


图 4.11　高温空气喷管平衡流动的化学成分[17]

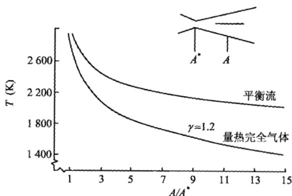


图 4.12　火箭发动机喷管平衡流与量热完全气体流的比较

(H_2O,CO等)的百分比增加,相应地零点能降低.也就是说,由于原子复合成分子要释放出化学能,这些化学能转换成分子的动能,因此静温较高.值得注意的是,图4.12喷管流动的温度变化趋势与表4.1所示激波流动的温度变化趋势正好相反.对于喷管流,平衡温度总是高于视为量热完全气体的温度;对于激波后的流动,平衡温度总是低于视为量热完全气体的温度.前者是放热反应,后者是吸热反应,放热反应释放的能量转变成分子运动能,而吸热反应所吸收的能量取自于分子的平动能.

利用气体动力学中的特征线方法可以计算二维或三维局部热力学和化学平衡喷管流.其相容方程和特征线方程与气体动力学教科书中所列的方程相同(参看文献[1]第6章),只是高温热力学特性需用式(4.3.5)和(4.3.6)的概念给出.

4.3.4 平衡比热和平衡声速

1. 平衡比热

前3节讨论的流动问题,其控制方程中没有用比热 c_p 或 c_v,而是用基本的热力学变量焓 h 或内能 e 来表述能量方程.这里将进一步讨论化学反应气体的热力学特性,即比热.

先讨论平衡化学反应气体的比热表达式.化学反应混合气体的焓为 $h = \sum Y_i h_i$,而定压比热 c_p 的定义为

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \tag{4.3.31}$$

由此可得

$$c_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\sum_i Y_i h_i\right)\right]_p = \sum_i Y_i \left(\frac{\partial h_i}{\partial T}\right)_p + \sum_i h_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_p \tag{4.3.32}$$

式中,$(\partial h_i/\partial T)_p$ 为 i 组元的定压比热 c_{pi},因此,式(4.3.32)可变成

$$c_p = \sum_i Y_i c_{pi} + \sum_i h_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_p \tag{4.3.33}$$

这就是化学反应混合气体的定压比热.如果流动是冻结的,流动过程中无化学反应,则式中的$(\partial Y_i/\partial T)_p=0$,这样比热变成

$$c_p = c_{pf} = \sum_i Y_i c_{pi} \tag{4.3.34}$$

此为冻结定压比热,用 c_{pf} 表示.将式(4.3.34)代入式(4.3.33),最后得化学反应气体的定压比热为

$$c_p = c_{pf} + \sum_i h_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_p \tag{4.3.35}$$

可见，化学反应混合气体的定压比热等于其冻结比热加上因化学反应对比热的贡献.

化学反应气体的内能为 $e=\sum_i Y_i e_i$，而定容比热的定义为$c_v=(\partial e/\partial T)_v$，因此，化学反应混合气体的定容比热为

$$c_v = c_{vf} + \sum_i e_i\left(\frac{\partial Y_i}{\partial T}\right)_v \tag{4.3.36}$$

式中，冻结定容比热 c_{vf}为

$$c_{vf} = \sum_i Y_i c_{vi} \tag{4.3.37}$$

式(4.3.35)和(4.3.36)在概念上十分重要. 在气体动力学中将气体视为量热完全气体，其 c_p 和 c_v 的表达式实际上是式(4.3.34)和(4.3.37). 但化学反应混合气体的 c_p 和 c_v 是式(4.3.35)和(4.3.36)，式中多出了一项 $\sum h_i(\partial Y_i/\partial T)_p$ 或 $\sum e_i(\partial Y_i/\partial T)_v$，这是化学反应自身的比热，这种比热可能非常大，通常对 c_p 和 c_v 值起重大作用.

在一般情况下，$(\partial Y_i/\partial T)_p$ 或$(\partial Y_i/\partial T)_v$ 没有解析表达式. 对平衡混合气体，正如第 3.3 节和第 3.4 节所述的那样，可采用差分方法进行数值解. 图 4.13 是对平衡空气的计算结果(见 NASATR-50)，该图是不同压力下 c_v 随 T 的变化. 每条

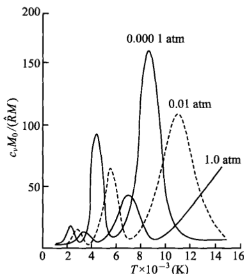


图 4.13　高温空气的无量纲定容比热[10]

线有三次起伏，分别是 O_2 的离解、N_2 的离解和高温电离反应所引起的对 $\sum e_i(\partial Y_i/\partial T)_v$ 的贡献. 图中 $c_v M_0/(\hat{R}M)$ 为无量纲定容比热，M_0 为未离解空气的初始摩尔质量，M 为 T 和 p 值下的摩尔质量，$\hat{R}$ 为通用气体常数.

化学反应混合气体的 c_p 和 c_v 是温度和压力的函数，由图4.13可看出，比热的变化非常大，无法直接用于无黏高温流的计算，因此，在以上关于激波和喷管流的计算中直接用 h 或 e，而不用 c_p 和 c_v. 这里叙述高温气体的 c_p 和 c_v 特性，目的有两个：一是了解高温气体的比热为什么变化和怎样变化；二是在以后章节中处理黏性高温化学反应流动时，常用到两个重要的相似参数：Prandtl 数和 Lewis 数，这两个参数中包含 c_p，因此在计算化学反应黏性流动时，为了获得当地的 Pr 数和 Le 数，必须知道当地的 c_p 值.

2. 平衡声速

声速公式为 $a=\sqrt{(\partial p/\partial \rho)_s}$. 这是对声速的物理描述，与是否有化学反应无关. 对量热完全气体，有 $a=\sqrt{\gamma RT}$. 现在讨论平衡反应混合气体的声速. 假定一道声波在平衡混合气体中传播，波后的压力和温度较波前有微小变化，若波后气体处于局部热力学和化学平衡，则由于压力和温度的微小变化将引起气体成分的微小变化. 这种声速称为平衡声速，用 a_e 表示. 如果气体以速度 V 运动，那么平衡马赫数 $\mathrm{M_e}=V/a_e$.

现在推导计算平衡声速的定量关系. 按照热力学第一和第二定律，有

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}e + p\mathrm{d}v \tag{4.3.38}$$

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}p \tag{4.3.39}$$

声速传播过程是等熵的，由式(4.3.38)和(4.3.39)有

$$\mathrm{d}e + p\mathrm{d}v = 0 \tag{4.3.40}$$

$$\mathrm{d}h - v\mathrm{d}p = 0 \tag{4.3.41}$$

对于平衡化学反应气体，内能 $e=e(v,T)$，其全导数为

$$\mathrm{d}e = \left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v + \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T = \left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v + c_v \mathrm{d}T \tag{4.3.42}$$

类似地，焓 $h=h(p,T)$，其全导数为

$$\mathrm{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + c_p \mathrm{d}T \tag{4.3.43}$$

在式(4.3.42)和(4.3.43)中，c_v 和 c_p 由式(4.3.36)和(4.3.35)给出. 将式(4.3.42)代入式(4.3.40)，有

$$c_v \mathrm{d}T + \left[p + \left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T\right]\mathrm{d}v = 0 \tag{4.3.44}$$

将式(4.3.43)代入式(4.3.41)，有

$$c_p \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right]\mathrm{d}p = 0 \tag{4.3.45}$$

将式(4.3.45)除以式(4.3.44)，得

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{[(\partial h/\partial p)_T - v]}{[(\partial e/\partial v)_T + p]}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v} \tag{4.3.46}$$

由于 $v=1/\rho$，$\mathrm{d}v=-\mathrm{d}\rho/\rho^2$. 代入式(4.3.46)，则得

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{[(\partial h/\partial p)_T - v]}{[(\partial e/\partial v)_T + p]} \tag{4.3.47}$$

利用等熵条件，有 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\rho \equiv (\partial p/\partial \rho)_s \equiv a_e^2$，因此

$$a_e^2 = \frac{c_p}{c_v}\frac{p}{\rho}\frac{[1+(1/p)(\partial e/\partial v)_T]}{[1-\rho(\partial h/\partial p)_T]} \tag{4.3.48}$$

令 $\gamma \equiv c_p/c_v$，根据状态方程有 $p/\rho = RT$，这样，式(4.3.48)最后可写成

$$a_e^2 = \gamma RT\frac{[1+(1/p)(\partial e/\partial v)_T]}{[1-\rho(\partial h/\partial p)_T]} \tag{4.3.49}$$

这就是化学反应混合气体的平衡声速方程. 显然它不同于量热完全气体的声速方程. 对于量热完全气体而言，$h=c_pT$ 和 $e=c_vT$，那么，$(\partial h/\partial p)_T=0$ 和 $(\partial e/\partial v)_T=0$，式(4.3.49)简化成

$$a_f = \sqrt{\gamma RT} \tag{4.3.50}$$

这里，a_f 为冻结声速，因为量热完全气体无化学反应，声波内部也没有化学反应，是化学冻结的. 再就热完全气体而言，$h=h(T)$ 和 $e=e(T)$，式(4.3.49)也简化成式(4.3.50)，可见热完全气体与量热完全气体的声速方程均为式(4.3.50).

显然，只有 $(\partial e/\partial v)_T$ 和 $(\partial h/\partial p)_T$ 为有限值时才需使用完整的声速方程(4.3.49)，这在下列两种情况中会出现：(1) 气体有化学反应；(2) 必须考虑分子间的作用力，即气体为真实气体(见第 2.2.4 节).

由式(4.3.49)可知，平衡声速是 T 和 p 的函数，图 4.14 给出了 p 为不同数值时高温空气的无量纲平衡声速 $a_e^2\rho/p$ 随温度 T 的变化. 为了比较，图中用虚线画出了无量纲冻结声速 $a_f^2\rho/p=1.4$，这是一条水平线. 由图 4.14 可看出，空气的平衡声速与冻结声速相差约 20%. 这再一次表明，对高温流动而言，其马赫数定义有多义性，比如冻结马赫数 $M_f=V/a_f$，而平衡马赫数 $M_e=V/a_e$，两者在数值上是不同的，因此，处理高温流动问题一般不使用马赫数.

最后应注意的是式(4.3.48)只是从形式上说明了平衡声速的物理特征，并不构成用当地 p 和 T 值直接求得当地 a_e 的计算公式. 事实上，式中 e 和 h 的导数须

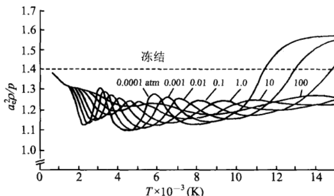


图 4.14　高温空气平衡声速随温度的变化[10]

用数值方法根据高温平衡混合气的特性来获得. Tannehill 和 Mugge 根据高温平衡空气的特性给出了一种计算平衡声速的多项式关系式

$$a_e=\left[e\left\{K_1+(\tilde{\gamma}-1)\left[\tilde{\gamma}+K_2\left(\frac{\partial\tilde{\gamma}}{\partial\ln e}\right)_\rho\right]+K_3\left(\frac{\partial\tilde{\gamma}}{\partial\ln\rho}\right)_v\right\}\right]^{1/2}\quad(4.3.51)$$

式中,$\tilde{\gamma}$ 用式(3.4.17)计算,而系数 K_1、K_2 和 K_3 见表 3.1.

4.3.5　平衡普朗特-迈耶膨胀流动

高超声速平衡气体绕凸角的平面膨胀流动图像如图 4.15 所示. 该图像在定性上与超声速量热完全气体的普朗特-迈耶膨胀流是一样的. 从凸角发出的每条马赫线是直线,这些直线的马赫角 μ 为

$$\sin\mu=a_e/V\quad(4.3.52)$$

式中,a_e 为平衡气体的当地声速(见方程(4.3.49)),V 为当地流速. 在气体动力学中推导 P-M 膨胀波基本关系式时,并没有引入量热完全气体的条件,因此,超声速流动的 P-M 流动的微分方程对平衡气体也是适用的,只需把式中的 a 改写成 a_e 即可. 平衡气体的 P-M 膨胀波基本关系式为

图 4.15　平衡气体的 P-M 膨胀波

$$d\theta=\sqrt{\frac{V^2}{a_e^2}-1}\,\frac{dV}{V}\quad(4.3.53)$$

为了进行数值积分,将上式改写成

$$V_{i+1} = V_i + \frac{V_i}{\sqrt{\frac{V_i^2}{a_{ei}^2} - 1}}\Delta\theta \tag{4.3.54}$$

P-M 流动的能量方程和等熵条件可写成

$$h_{i+1} + \frac{1}{2}V_{i+1}^2 = h_1 + \frac{1}{2}V_1^2 = h_0 \tag{4.3.55}$$

$$s_{i+1} = s_1 \tag{4.3.56}$$

上两式中的下标 1 表示来流条件.

平衡 P-M 流动的求解步骤是：

1) 选取积分步长 $\Delta\theta$,以 $i=1$ 起算,由方程(4.3.54)根据已知的 V_1 和 a_{e1} 算出 V_2；

2) 利用方程(4.3.55),根据已知的 h_1 和求得的 V_2 算出 h_2；

3) 利用等熵条件(4.3.56),根据算出的 h_2 和已知的 s_1,从高温空气热力学函数表中查出 a_{e2}, p_2, ρ_2 和 T_2 等值；

4) 进而计算第二步($i=2$). 重复以上步骤,直算到给定的偏转角 θ 为止.

图 4.16 是海姆斯(Heims,1958)[18]用不包括氩的平衡空气模型算出的 P-M 膨胀波的典型结果. 初始条件是 $M_1=1.0$,$T_1=6\ 140$ K,$p_1=1.2$ atm. 图中的实线

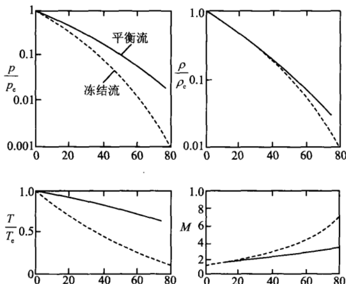


图 4.16　P-M 膨胀波的平衡流和冻结流结果[18]

是平衡流结果,虚线是冻结流结果.

由图 4.16 可以看出:

(1) 在 P-M 膨胀波中,平衡流的温度显著地大于冻结流的温度. 这是因为在平衡膨胀中,O 和 N 原子要复合为 O_2 和 N_2 分子,属于放热反应,这部分热增大了分子的平动能,所以平衡流的温度比冻结流高;

(2) 在 P-M 膨胀波中,真实气体效应对压力要比密度更敏感些,也就是说,平衡流的压力大于冻结流的压力,而两种情况的密度的差别却很小. 这与前面所述的激波压缩情况正好相反;

(3) 平衡流的马赫数 M 较之冻结流要小一些,主要原因是前者的流速较小.

4.3.6 圆锥平衡流动

本节讨论高温平衡超声速和高超声速的零攻角圆锥绕流. 流动图像见图4.17. 其中,θ_c 和 β 分别为半锥角和激波角. 在激波与锥面之间任一点的位置用球坐标 r, θ 和 ψ 表示. 这种流动是典型的轴对称锥型流:沿方位角 ψ,流动参数的导数为零,沿 r 方向参数为常数.

轴对称锥型流的控制方程可从方程(4.3.1)和(4.3.2)用球坐标写出. 对定常流由式(4.3.1)有

$$\nabla \cdot (\rho V) = 0 \tag{4.3.57}$$

根据轴对称假定,$\partial/\partial\psi=0$ 和 $V_\psi=0$,用球坐标改写式(4.3.57)变成

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\rho V_r)+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\rho V_\theta\sin\theta)=0 \tag{4.3.58}$$

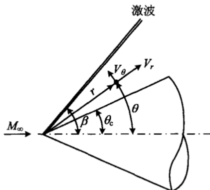


图 4.17 圆锥流动的几何图像

对于锥型流,$\partial/\partial r=0$,因此,展开式(4.3.58)可得

$$2\rho V_r+\rho V_\theta\text{ctg}\theta+\frac{\text{d}(\rho V_\theta)}{\text{d}\theta}=0 \tag{4.3.59}$$

这就是锥型流的连续性方程. 方程中 θ 是唯一的自变量,所以是常微分方程. 至于动量方程,用球坐标重写方程(4.3.2),先取 r 向的分量,再取 θ 向的分量.

r 向的动量方程为

$$V_r \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \theta} - \frac{V_\theta^2}{r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} \tag{4.3.60}$$

根据锥型流假定，该方程可简化成

$$V_\theta = \frac{\mathrm{d}V_r}{\mathrm{d}\theta} \tag{4.3.61}$$

这就是锥型流 r 向的动量方程.

θ 向的动量方程为

$$V_r \frac{\partial V_\theta}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} + \frac{V_r V_\theta}{r} = -\frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \theta} \tag{4.3.62}$$

根据锥型流假定，该方程可简化成

$$V_\theta \frac{\mathrm{d}V_\theta}{\mathrm{d}\theta} + V_r V_\theta = -\frac{1}{\rho} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\theta} \tag{4.3.63}$$

这就是锥型流 θ 向的动量方程.

由于锥型流在激波与锥面之间的流场是等熵的，因此，能量方程可用声速关系

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho} \tag{4.3.64}$$

注意，只有流动为等熵情况，才有 $a^2 = \mathrm{d}p/\mathrm{d}\rho$. 利用式(4.3.64)，式(4.3.59)变成

$$2V_r + V_\theta \mathrm{ctg}\theta + \frac{\mathrm{d}V_\theta}{\mathrm{d}\theta} + \frac{V_\theta}{\rho a^2} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\theta} = 0 \tag{4.3.65}$$

方程(4.3.63)和(4.3.65)是两个关于 $\mathrm{d}V_\theta/\mathrm{d}\theta$ 和 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\theta$ 的方程，由这两个方程可解出导数 $\mathrm{d}V_\theta/\mathrm{d}\theta$ 和 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\theta$

$$\frac{\mathrm{d}V_\theta}{\mathrm{d}\theta} = \frac{a^2}{V_\theta^2 - a^2}\left(2V_r + V_\theta \mathrm{ctg}\theta - \frac{V_r V_\theta^2}{a^2}\right) \tag{4.3.66}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\theta} = -\frac{p V_\theta a^2}{V_\theta^2 - a^2}(V_r + V_\theta \mathrm{ctg}\theta) \tag{4.3.67}$$

这样，方程(4.3.61)，(4.3.66)和(4.3.67)构成包含 5 个未知量 V_r, V_θ, p, ρ 和 a 的 3 个常微分方程组，还须补充两个方程，即两个高温平衡热力学特性关系式

$$\rho = \rho(p, s) \tag{4.3.68}$$

$$a = a(p, s) \tag{4.3.69}$$

平衡锥型流控制方程组(4.3.61)和方程(4.3.66)～(4.3.69)是封闭的，适用于化学反应流动，在形式上与量热完全气体的锥型流方程类似. 然而，对平衡化学反应锥型流只有数值解. 在已知来流条件 $p_\infty, \rho_\infty, V_\infty$ 和半锥角 θ_c 的情况下，其求解步骤是：

(1) 假定一个激波角 β；

(2) 利用第 4.3.2 节求解斜激波的方法计算波后平衡流特性;

(3) 将求得的波后特性作为初值,采用 Runge-Kutta 法求解常微分方程(4.3.61)和方程(4.3.66)～(4.3.69),自激波开始,以 $\Delta\theta$ 为步长,直至锥面;

(4) 利用锥面条件(锥面的法向速度 V_θ 为零),检查在 θ_c 处的 V_θ 是否为零. 如果这一条件不能满足,再回到第 1 步,重新假设一个新的 β 值;

(5) 重复以上过程,直到锥面处 $V_\theta=0$ 得到满足为止.

图 4.18～图 4.20 是对平衡空气圆锥绕流的计算结果,图中横坐标 $M_\infty \sin\theta_c$ 是熟知的高超声速相似参数. 图 4.18 是在 3 个不同的高度上锥面压力 p_c 与自由流压力 p_∞ 的比值随 $M_\infty \sin\theta_c$ 的变化,图上同时画出了将空气视为量热完全气体($\gamma=1.4$)的计算结果. 引人注目的是化学反应对 p_c/p_∞ 几乎没有影响,这是化学反应流的一种重要特征,本章第 2 节讨论激波流动时也有相同的结论. 然而化学反应对密度比 ρ_c/ρ_∞ 的影响很明显,见图 4.19,化学反应使密度比大于 $\gamma=1.4$ 时的值. 图 4.20 是温度比 T_c/T_∞ 的变化,由于化学反应使平衡温度小于 $\gamma=1.4$ 时的值. 另外,高度对 ρ_c/ρ_∞ 和 T_c/T_∞ 有一定的影响,因为高度增加压力减小,引起离解度增大.

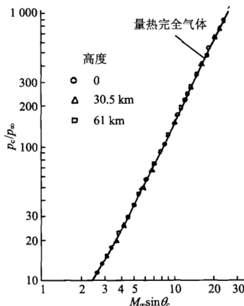


图 4.18　平衡空气的锥面压力[11]

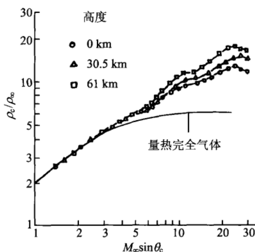


图 4.19　平衡空气的锥面密度[11]

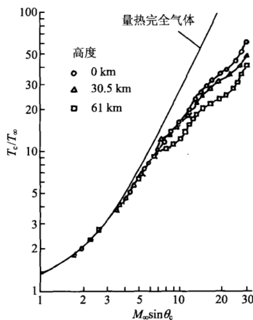


图 4.20　平衡空气的锥面温度[11]

4.3.7 钝体平衡流动

根据第 3 节的讨论可知，无黏平衡流动的基本方程在形式上与气体动力学方程是一样的. 因此，对钝体流可直接利用缩写形式的二维或轴对称流动的控制方程

$$\frac{\partial Q}{\partial t}+\frac{\partial F}{\partial x}+\frac{\partial G}{\partial y}+jH=0 \tag{4.3.70}$$

式中

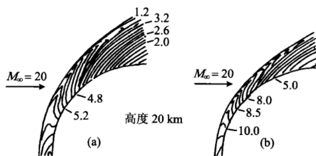
$$Q=\begin{bmatrix}\rho\\ \rho u\\ \rho v\\ \rho\left(e+\frac{1}{2}V^2\right)\end{bmatrix},\qquad F=\begin{bmatrix}\rho u\\ \rho u^2+p\\ \rho uv\\ \rho\left(e+\frac{1}{2}V^2+\frac{p}{\rho}\right)v\end{bmatrix}$$

$$G=\begin{bmatrix}\rho v\\ \rho uv\\ \rho v^2+p\\ \rho\left(e+\frac{1}{2}V^2+\frac{p}{\rho}\right)v\end{bmatrix},\qquad H=\frac{1}{y}\begin{bmatrix}\rho v\\ \rho uv\\ \rho v^2\\ \rho\left(e+\frac{1}{2}V^2+\frac{p}{\rho}\right)v\end{bmatrix}$$

式中，$j=0$ 为二维流，$j=1$ 为轴对称流，$V^2=u^2+v^2$. 在数值计算时，还需补充平衡高温气体特性关系，如式(3.4.16)表示的 $p=p(e,\rho)$ 和式(3.4.18)给出的 $T=T(e,\rho)$.

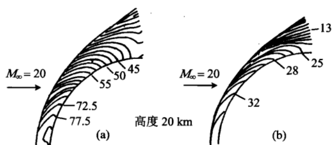
采用数值方法求解上述方程组是计算流体力学的研究范畴. 图 4.21～图 4.23 是利用激波捕捉、时间推进有限差分法对圆球绕流的计算结果. 算例的马赫数为 20，高度为 20 km. 图 4.21 为等密度线分布，其中，图 4.21(a)和图 4.21(b)分别为将空气视为 $\gamma=1.4$的量热完全气体和平衡化学反应气体的等密度线，通过比较可看出，平衡化学反应气体的密度较高，并且激波层较薄. 图 4.22(a)和 4.22(b)为等温线，显然，平衡化学反应气体的温度较低. 而图 4.23(a)和 4.23(b)分别为 N 和 NO 的等摩尔比数线，其中，图 4.23(a)表明在驻点区域离解度最大，图 4.23(b)表明组元 NO 主要集中在驻点下游的声速线附近.

以上所述的化学反应高温平衡流动至今还没有、也许永远不能获得解析表达式，求解这类问题需借助于不同的数值解法，而且计算时要进行迭代. 另外，在量热完全气体的流场分析中非常有用的马赫数，在处理化学反应流动时变得不重要了，而被另外的流动变量所替代.



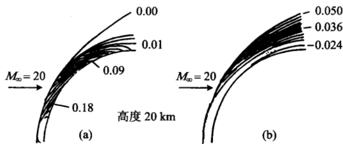
(a) 量热完全气体，(b) 平衡反应空气[12]

图 4.21　钝体流动归一化密度线



(a) 量热完全气体，(b) 平衡反应空气[12]

图 4.22　钝体绕流归一化温度线



(a) X_N，(b) X_{NO}[12]

图 4.23　平衡空气钝体流动的摩尔比数线

4.4 高温无黏非平衡流动

4.4.1 高温无黏非平衡流动的控制方程组

方程(4.3.1)～(4.3.4)适用于无黏平衡流，也适用于无黏非平衡流. 然而，对非平衡流而言，连续方程(4.3.1)表示的是混合气体全部组元的总连续方程. 研究非平衡现象还必须对混合气体中的每一个组元给出组元连续方程. 现在推导组元质量守恒方程.

在多组元混合气体中，i 组元的分子速度用 $v_{i\alpha}$ 表示，3 个 α 分量为 u_i，v_i 和 ω_i. 在分子运动论中，用速度分布函数 f 给出速度空间的平均值

$$\bar{v}_{i\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} v_{i\alpha} f \mathrm{d}v_{\alpha} \tag{4.4.1}$$

$\bar{v}_{i\alpha}$ 即为 i 组元的运动速度. 各组元的平均速度 $\bar{v}_{i\alpha}$ 是不相同的. 混合物的总体运动速度 v_{α} 是所有 $\bar{v}_{i\alpha}$ 的质量平均速度，即(见式(1.3.45))

$$v_{\alpha} = \frac{1}{\rho}\sum_i \rho_i \bar{v}_{i\alpha} = \sum_i Y_i \bar{v}_{i\alpha} \tag{4.4.2}$$

式中，ρ_i 和 ρ 分别为 i 组元和混合物的密度.

i 组元的分子速度 $v_{i\alpha}$ 与质量平均速度 v_{α} 之差在经典理论中叫做特定速度(peculiar velocity)或热速度，用 $C_{i\alpha}$ 表示，并有

$$C_{i\alpha} = v_{i\alpha} - v_{\alpha} \tag{4.4.3}$$

这个热速度在速度空间的平均值便是多组元气流中的一个重要物理量，即 i 组元的扩散速度

$$\bar{C}_{i\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} (v_{i\alpha} - v_{\alpha}) f \mathrm{d}v_{\alpha} = \bar{v}_{i\alpha} - v_{\alpha} \tag{4.4.4}$$

所以，i 组元的扩散速度就是 i 组元相对于质量平均速度的宏观运动速度.

在无黏化学反应运动气体中用任意界面取一个有限控制体，如图 4.24 所示. i 组元通过控制面微元面积 $\mathrm{d}S$ 的质量流为 $\rho_i \bar{v}_{i\alpha} \mathrm{d}\boldsymbol{S}$，$\mathrm{d}\boldsymbol{S} = \boldsymbol{n}\mathrm{d}S$，$\boldsymbol{n}$ 为 $\mathrm{d}S$ 的法向单位矢量. 那么，i 组元通过全部控制面的净质量流为

$$\iint_S \rho_i \bar{v}_{i\alpha} \mathrm{d}\boldsymbol{S}$$

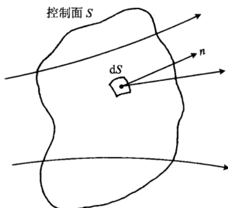


图 4.24　位置固定的有限控制体

而控制体中 i 组元的总质量为

$$\iiint_{\sigma} \rho_i \mathrm{d}\sigma$$

其中，$\mathrm{d}\sigma$ 为微元体，σ 为控制体的体积. 令 $\dot{\omega}_i$ 为控制体内 i 组元因化学反应引起的质量生成率，因此，控制体内 i 组元的质量随时间的净变化可写成

$$\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{\sigma} \rho_i \mathrm{d}\sigma = -\iint_{S} \rho_i \bar{v}_{i\alpha} \mathrm{d}\boldsymbol{S} + \iiint_{\sigma} \dot{\omega}_i \mathrm{d}\sigma \tag{4.4.5}$$

式中，右边第 1 项为 i 组元通过控制面的净质量通量，第 2 项是控制体内化学反应引起的 i 组元的生成或消失率. 方程(4.4.5)即为积分形式的组元连续方程. 利用散度理论，可直接根据方程(4.4.5)获得微分形式的组元连续方程

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \bar{v}_{i\alpha}) = \dot{\omega}_i \tag{4.4.6}$$

或

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot [\rho_i (v_\alpha + \bar{C}_{i\alpha})] = \dot{\omega}_i \tag{4.4.7}$$

在方程(4.4.5)和(4.4.6)中 $\dot{\omega}_i$ 的表达式可根据化学反应速率方程(3.5.42)和式(3.5.43)得出. 例如，要写出化学反应空气中的 NO 组元的连续方程，这时，$\rho_i = \rho_{NO}$，NO 的速率方程是式(3.5.52)，利用式(3.5.43)可得

$$\dot{\omega}_{NO} = M_{NO} \frac{\mathrm{d}[NO]}{\mathrm{d}t} = M_{NO}(-k_{3a+}[NO][O_2] + \cdots)$$

因此，NO 组元的微分形式的连续方程为

$$\frac{\partial \rho_{NO}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{NO} V_{NO}) = M_{NO} \frac{d[NO]}{dt}$$

对于由 n 个组元组成的非平衡化学反应混合气体，需要$(n-1)$个组元连续方程，再加一个和式 $\rho = \sum \rho_i$，这样就构成了求解该混合气体瞬时成分的方程组.

组元连续方程还可以写成其他形式. 如用质量比数 $Y_i = \rho_i/\rho$ 表示，代入方程(4.4.7)，有

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_i v_a) + \nabla \cdot (\rho_i \overline{C}_{ia}) = \dot{\omega}_i$$

利用式(1.3.43)，可改写成

$$\rho\left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} + v_a \nabla Y_i\right) + Y_i\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v_a)\right] + \nabla J_{ia} = \dot{\omega}_i$$

式中，左边第 1 项构成 Y_i 的物质导数(或随体导数)，根据总连续方程(4.3.1)可知第 2 项方括号中为零，因此，组元连续方程又可写成

$$\rho \frac{DY_i}{Dt} = \dot{\omega}_i - \nabla J_{ia} \tag{4.4.8}$$

如果混合气体中出现振动非平衡，这时，还要考虑振动能的有限速率方程，即方程(3.5.18). 对固定质量的运动流体元而言，该流体元 $e_{振}$ 的变化率等于流体元中分子能的交换率. 因此，运动流体元的振动速率方程为

$$\frac{De_{振}}{Dt} = \frac{1}{\tau}(e_{振}^{*} - e_{振}) \tag{4.4.9}$$

式中，$e_{振}$ 为单位质量气体振动能的当地非平衡值.

在高温无黏非平衡流动中，将 p, ρ, T, V, h, Y_i 和 $e_{振}$ 视为空间和时间的函数，那么，求解这些变量的控制方程为

总 连 续 方 程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0 \tag{4.4.10}$$

组元连续方程

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \overline{v}_{ia}) = \dot{\omega}_i \tag{4.4.11}$$

或

$$\frac{DY_i}{Dt} = \frac{\dot{\omega}_i}{\rho} - \frac{\nabla J_{ia}}{\rho} \tag{4.4.12}$$

动 量 方 程

$$\rho \frac{DV}{Dt} = -\nabla p \tag{4.4.13}$$

能 量 方 程

$$\rho \frac{Dh_0}{Dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + \dot{q} \tag{4.4.14}$$

式中

$$h_0 = h + \frac{v^2}{2} \tag{4.4.15}$$

对组元连续方程而言，1 个由 n 组元组成的混合气体，需要$(n-1)$个组元连续方程，另一个方程是 $\sum \rho_i = \rho$ 或 $\sum Y_i = 1$. 在方程(4.4.14)中，$\dot{q}$表示体积热引起的附加项(如气体接收的辐射热或气体损失的辐射热等)，它与化学反应无关. 化学反应产生的能量交换已包含在式(4.4.14)和式(4.4.15)的 h 之中(参看式(3.3.39)和(3.3.40)).

状 态 方 程

$$p = \rho RT \tag{4.4.16}$$

式中

$$R=\hat{R}/\overline{M} \tag{4.4.17a}$$

$$\overline{M}=\left(\sum_i \frac{Y_i}{M_i}\right)^{-1} \tag{4.4.17b}$$

焓

$$h = \sum_i Y_i h_i \tag{4.4.18}$$

式中

$$h_i = (e_{平} + e_{转} + e_{振} + e_{电子}) + R_i T + (\Delta h_f^0)_i \tag{4.4.19}$$

对非平衡流动，式(4.4.18)中的 Y_i 由组元连续方程(4.4.12)获得. 式(4.4.19)中的 $e_{振}$ 在多数情况下假定处于热力学平衡，尽管化学非平衡是强烈的. 这是因为产生化学反应的碰撞次数远大于振动能交换所需的碰撞次数. 在某些情况下，分子的碰撞频率非常高，以至于振动接近平衡条件，但化学反应是非平衡的，在这种情况下，i 组元的 $e_{振}$ 由式(3.3.6)给出. 然而，在热力学和化学非平衡均显著的情况下，$e_{振}$ 必须通过振动速率方程获得，根据式(4.4.9)，i 组元的振动速率方程为

$$\frac{\mathrm{D}(Y_i e_{振i})}{\mathrm{D}t} = \frac{Y_i}{\tau_i}(e_{振i}^* - e_{振i}) \tag{4.4.20}$$

以上方程(4.4.10)～(4.4.20)就是高温无黏非平衡流动的控制方程组.

4.4.2　非平衡正激波和斜激波

在量热完全气体或化学与振动平衡的气体中，正激波波前和波后的流动是均匀的，流动参数在激波处是不连续的，激波峰面的厚度仅为几个平均自由程的长度. 然而，如果强正激波峰面后的高温足以引起气体的化学反应和振动能的激发，并以有限速率进行，这样的正激波为非平衡正激波. 这里把非平衡正激波视为由激波峰面和非平衡区组成的. 激波峰面仅有几个平均自由程那样厚，流体分子通过峰面时只经历几次碰撞，因此，可以认为激波峰面的流动为冻结流，激波峰面后的流体特性为冻结流特性，正如在第 4.2 节中所讨论的. 随后，通过峰面的流体元向下

游运动，并出现有限速率反应，流体特性逐渐趋向平衡值，如图 4.25 所示. 假定激波波前的气体为纯 N_2，并且波前氮原子的浓度 $(Y_N)_1=0$，激波峰面后的气体特性通过冻结流的理论获得，在这种情况下，$\gamma_f=1.4$，直接查正激波前后气流参数表（见文献[1]，p388）可得峰面后的 T_f 和 ρ_f. 由于通过峰面的流动是冻结的，所以在峰面后氮原子的浓度仍然为零，即 $(Y_N)_f=0$. 在激波峰面的下游，必须利用上一小节所述的非平衡流动进行分析. 只要峰面后的 T_f 足够高，氮分子将逐渐部分离解，甚至全部离解，随之 Y_N 值增大（见图 4.25）. 由于 N_2 的离解反应为吸热反应，所以峰面后的静温将下降，而密度增加. 最后趋于各自的平衡值，这些平衡值可按第 4.3.2节所述的方法进行计算.

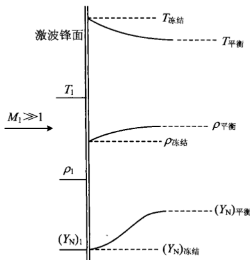


图 4.25　正激波后化学反应非平衡流动示意图

现在叙述激波峰面后非平衡区的数值计算方法. 在这种情况下，因为正激波流动是一维定常的，因此，上一节的控制方程组变成

总连续方程　$$\rho \mathrm{d}u + u\mathrm{d}\rho = 0 \tag{4.4.21}$$

组元连续方程　$$u\mathrm{d}Y_i = \frac{\dot{\omega}_i}{\rho}\mathrm{d}x \tag{4.4.22}$$

动量方程　$$\mathrm{d}p = -\rho u\mathrm{d}u \tag{4.4.23}$$

能量方程　$$\mathrm{d}h_0 = 0 \tag{4.4.24}$$

式(4.4.22)中的 x 为自峰面后向下游度量的距离，如图 4.26 所示，这里的 Δx 是非平衡现象所特有的尺度效应，所有的流场特性变成与峰面距离的函数，该式中的

$\dot{\omega}_i$ 揭示有限速率化学反应的影响. 方程组(4.4.21)～(4.4.24)可采用任何对常微分方程进行积分的数值方法求解. 例如,采用著名的 Runge-Kutta 法,自图4.24中的 1 点开始,积分步长为 Δx,1 点的初始值由假定通过激波峰面为冻结流获得. 以高速飞行器在大气中飞行为例,来流条件是冷的、无化学反应的空气,那么,1 点处的化学成分与波前的大气成分相同,而 1 点处的速度、压力、温度等参数与 $\gamma=1.4$ 的量热完全气体正激波波后的计算值相同.

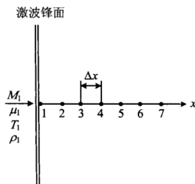


图 4.26　非平衡正激波数值解的格点图

值得注意的是进行非平衡流的数值解时,可能会遇到这样的问题:有一个或多个有限速率的化学反应进行得非常快,即式(4.4.22)中的 $\dot{\omega}_i$ 非常大,这就要求 Δx 必须取得非常小,甚至比高精度数值方法所使用的 Δx 值还要小,否则会导致解的不稳定性. 快速反应的组元连续方程称之为"陡峭"(stiff)方程,处理这类常微分方程的解仍然是研究课题之一.

图 4.27 和图 4.28 是空气中正激波波后非平衡流动的典型结果. 马赫数为 12.28. 波后空气主要是 O_2 的离解,N_2 的离解度很小. 图 4.27 是空气化学成分随 x 的变化. 正如所预期的那样,O 和 N 的浓度随 x 值的增加而逐渐升高,差不多在

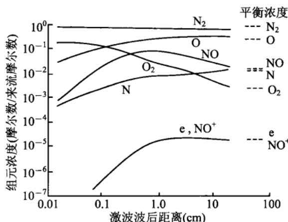


图 4.27　正激波后非平衡空气各组元的浓度分布

$M_1=12.28$,　$T_1=300$ K,　$p=133.32$ Pa[5]

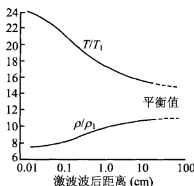


图 4.28　正激波波后非平衡空气的温度和密度分布(计算条件同图 4.27)[5]

$x=10$ cm 处达到平衡值. 化学非平衡流的绝大多数变量都在冻结值与平衡值之间变化. 然而,由于化学动力学的复杂性,有的组元可能会例外,图中 NO 的浓度变化就比较特殊,约在 $x=0.1$ cm 处,NO 达到平衡值,随后超过平衡值,然后才趋于平衡值. 在来流空气中并没有 NO,也就是说在图 4.27 中 $x=0$ 处 NO 的浓度为零. NO 的这种变化是空气非平衡正激波流中 NO 形成过程中的特有特征. 激波峰面后温度和密度的变化示于图 4.28. 由于峰面后主要是离解吸热反应,故随着 x 的增加,T 下降而 ρ 上升,直到平衡值为止.

下面讨论斜激波峰面后的非平衡流动. 直斜激波非平衡流的图像示于图4.29. 同样,通过斜激波峰面的流动被认为是冻结流. 根据斜激波峰面的切向动量方程(参见第 4.3.2 节),切向速度分量有 $V_{t2}=V_{t1}$,该分量是流体力学行为,与化学反应无关,因此,直斜激波峰面后的切向速度为常数. 令 x 为垂直于峰面指向下游的距离,在 x 方向上取点 2 和点 3,表示峰面后的不同位置. 斜激波峰面后的特性如同以 V_{n1} 为来流速度的正激波峰面后的特性,因此,直斜激波峰面后的法向速度 V_n 将随 x 而变化. 这是因为峰面后的密度随 x 而增大,然而,ρV_n 在峰面前后为常数,所以,在 ρ 随 x 增大的同时,V_n 将减小,即 $V_{n3}<V_{n2}$,然而峰面后的 $V_{t3}=V_{t2}$,由此

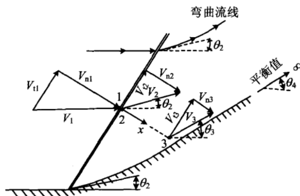


图 4.29　直斜激波波后非平衡流动的几何图像

可知流速的偏转角 $\theta_3>\theta_2$，这表明直斜激波峰面后非平衡流动的流线是曲线，其偏转角随 x 增加而增大，直到远下游处达到平衡流条件为止. 正是这个原因，在非平衡斜激波流动中，为了产生直斜激波，必须有一个压缩转角，其形状如图 4.29 所示的固壁. 在起点处为冻结流动所确定的偏转角 θ_2，随后，固壁表面必须向上弯曲，直到远下游处的 θ_4 值为止. θ_4 值对应于图 4.9 给出的平衡偏转角. 斜激波峰面后非平衡区中这种弯曲而非均匀的流场，与量热完全气体和化学平衡斜激波获得的均匀流场有很大的区别.

对超声速和高超声速非平衡流绕直压缩拐角的流动示于图 4.30. 基于上述理由，这种情况下的斜激波是弯曲的，在拐点处，激波倾角为 β_f，该值对应于冻结流的结果. 在远下游处，激波倾角趋于平衡流的结果 β_e. 由该图可看出，对给定的偏转角 θ，平衡斜激波的倾角总是小于 $\gamma=1.4$ 的冻结斜激波的倾角.

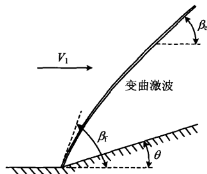


图 4.30　压缩拐角处非平衡的流动示意图

以上对非平衡正、斜激波的讨论得到这样的结论：激波峰面后的非平衡流动随距离而变化. 由此，在这种流动中引出了一个尺度量. 我们把非平衡流的特性达到平衡值的 95%时的非平衡变化距离定义为非平衡流动的松弛距离. 对给定的流动，不同的变量有不同的松弛距离. 图 4.31 是正激波峰面后温度 T，氧原子和氮原子的摩尔比数 X_O 和 X_N 的松弛距离随来流马赫数 M_∞ 的变化. 由于正激波后的 p 和 T 越高，化学反应速率也越大，因此，M_∞ 增大，松弛距离变小. 图示的结果可衡量高超声速飞行器的非平衡效应. 例如，若飞行器头部半径为 10 cm，其高超声速头激波的脱体距离约为 1 cm 或更小，那么，由该图可表明其钝头体的绕流将有部分是非平衡流.

图 4.32 是 $\beta=30°$时非平衡斜激波的松弛距离. 用该图可预测细长体或机翼绕流从前缘量起的非平衡流动区域的长度.

最后要指出的是，对激波峰面后的非平衡流分析需要用数值方法求解常微分

方程组(见式(4.4.21)～(4.4.24)). 这与平衡激波流动的求解方法不同,尽管平衡流的求解也用数值方法,但解的是一组代数方程组(见式(4.3.7)～(4.3.9)). 另外,求解非平衡流动的特性时,在流场中引出了一个尺度因子,故对这种流动的求解只能用微分方程处理,不管所求解的流动是何等的简单.

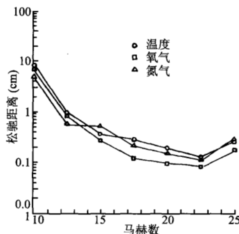


图 4.31 正激波波后非平衡的长度尺度[6]

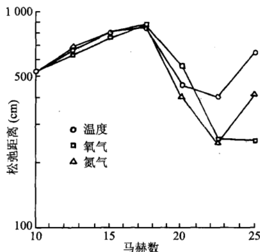


图 4.32 30°斜激波波后非平衡的长度尺度[6]

4.4.3　非平衡一维喷管流动

由于火箭喷管和高焓风洞中高温流动的实际需要，自 20 世纪 50 年代以来，对振动和化学非平衡高温气体通过喷管的流动做了大量深入细致的研究，并获得相当精确的数值解. 在火箭喷管中，非平衡效应会减小推力和比冲量；在高温空气动力学实验设备中，非平衡效应使实验段中的流动条件变得不确定，这些都是非平衡流的负面效应. 因此，在设计火箭或风洞喷管时总是设法有最小的非平衡状态，力争获得平衡条件. 相反，气动激光是通过在超声速膨胀中有意助长振动非平衡产生激光介质的，在这种情况下，又总是力争获得最高程度的非平衡条件. 由此可见研究非平衡喷管流动的重要性.

在五六十年代，所有解非平衡喷管流的方法都属于定常状态分析，并发展到具有很高的计算精度. 然而，这种定态分析有多种缺陷，如由于陡峭化学速率方程的出现使求解变得很复杂；这种解在喷管喉道附近遇到鞍点奇异，使得从亚声速段到超声速段的积分变得非常困难，另外，非平衡喷管的喉部条件及其喉部质量流不是预先知道的，必须在求解过程中获得.

安德森(Anderson)于 1969 年给出了一种新的求解非平衡喷管流的方法，称为时间推进有限差分方法(time-marching finite-difference method)[2]，这种方法较容易且直接，并被广泛接受. 下面叙述非平衡喷管的时间推进法的要点.

图 4.33 为喷管及其格点分布示意图. 将振动能和化学组元的浓度作为附加的因变量. 图中的第 1 格点代表气源条件，并假定气源处于平衡，那么，根据已知的 p_0 和 T_0，可解得 1 点的 $e_{振}$ 和 Y_i，该点的值是不随时间变化的定值. 其他所有格点的 $e_{振}$ 和 Y_i 可为任意假想值，这些值代表初始条件. 在气源至喉部段，格点初值可取平衡流的值，在喉部至出口段，格点初值可取冻结流的值. 这样的非平衡变量的初

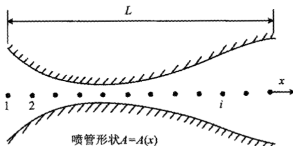


图 4.33　一维喷管流的坐标系和时间推进法的格点图

值分布定性地与典型非平衡喷管流的解相类似.

非定常拟一维流的控制方程组为

连 续 方 程 $$\frac{\partial p}{\partial t}=-\frac{1}{A}\frac{\partial(\rho uA)}{\partial x} \tag{4.4.25}$$

动 量 方 程 $$\frac{\partial u}{\partial t}=-\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial p}{\partial x}+\rho u\frac{\partial u}{\partial x}\right) \tag{4.4.26}$$

能 量 方 程 $$\frac{\partial e}{\partial t}=\frac{1}{\rho}\left(p\frac{\partial u}{\partial x}+\rho u\frac{\partial e}{\partial x}+\rho u\frac{\partial \ln A}{\partial x}\right) \tag{4.4.27}$$

振动速率方程 $$\frac{\partial e_{振}}{\partial t}=\frac{1}{\tau}(e_{振}^{*}-e_{振})-u\frac{\partial e_{振}}{\partial x} \tag{4.4.28}$$

组元连续方程 $$\frac{\partial Y_i}{\partial t}=-u\frac{\partial Y_i}{\partial x}+\frac{\dot{\omega}_i}{\rho} \tag{4.4.29}$$

式中,A 为喷管的当地截面积. 采用对时间的有限差分预估校正逐次逼近法求解方程(4.4.25)~(4.4.29)(细节见文献[2]第 5.3 节). 每一格点上的流动参数、$e_{振}$ 和 Y_i 均随时间而变,经过许多时间步长后,所有变量将趋于稳定状态,该状态就是我们所感兴趣的解.

非平衡现象对时间步长 Δt 引入了一个重要的稳定性判据. Δt 的选择必须考虑非平衡松弛过程的速度,该值应小于系统中有限速率最快的特征时间,即要求

$$\Delta t < B\tau \tag{4.4.30}$$

对振动非平衡,$\tau=\tau_{振}$,对化学非平衡,$\tau=\rho(\partial\dot{\omega}_i/\partial Y_i)^{-1}$;$B$ 为无量纲比例系数,可根据经验选取:$B<1$ 或 $B<0.1$. 非平衡流动的第 2 个判据是关于双曲型方程的 CFL(计算流体力学)判据

$$\Delta t < \frac{\Delta x}{u+a} \tag{4.4.31}$$

式中,a 为当地声速. 这两个稳定性判据是相似的. 时间步长的选择取决于所计算对象的性质,如果流场中各处的压力和温度足够低,反应速率慢,通常由式(4.4.31)决定 Δt 值;如果当地压力和温度很高或某些速率非常高,则由式(4.4.30)确定 Δt. 例如,碳氢化合气体的喷管流动就属于这种情况,其中,包含氢的化学反应非常快,加之燃烧室中的压力和温度又相当高.

图 4.34 是纯氮膨胀过程中振动非平衡的时间推进解. 图中画出了 $e_{振}$ 的瞬时形态随时间的变化. 其中,虚线是 $t=0$ 时假定的初始分布. 在前 250 倍时间步长期间,$e_{振}$ 迅速地趋于定态分布,并在 800 倍时间步长后达到定态,在 800 倍步长后其结果不再变化.

图 4.35 是化学非平衡喷管流的算例. 该图是用时间推进方法计算的部分离解

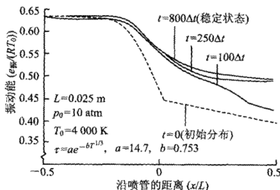


图 4.34　采用时间推进法得到的 N_2 非平衡膨胀过程[7]

氧气的非平衡喷管膨胀流，其中，唯一的反应是 $O_2+M \rightleftharpoons 2O+M$. 图中虚线是氧原子质量比数 Y_O 的初始假定分布，在前 400 倍时间步长期间，Y_O 迅速趋近于定态分布，约在2 800倍步长时获得最后的定态分布值. 该值与 Hall 和 Russo[20] 用定常流分析的结果是完全一致的. 由图可看出，Y_O 的趋势与将喉部下游视为冻结流的结果很接近.

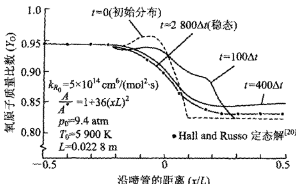


图 4.35　离解氧气在非平衡膨胀过程中的瞬态和稳态原子质量比数沿喷管的分布[7]

最后应说明的是：任何有限速率非平衡现象均是不可逆的. 因此，绝热无黏非平衡喷管流是非等熵的，流体元通过喷管运动，其熵要增加. 正是这个原因，喷管喉部的当地速度不是当地声速. 如前所述，在高温气体中(包括非平衡流)声速不是唯

一的，它取决于声波的频率. 如果使用冻结声速或平衡声速（见第 4.3.4 节）来定义喉部的冻结马赫数或平衡马赫数，这两个马赫数都小于 1，所以，在非平衡喷管膨胀流中，声速流出现在喉部下游不远处.

至于二维非平衡喷管流可用时间推进有限差分方法，也可用特征线方法计算. 在非平衡超声速流场中，任一点处的特征线是：(1) 基于冻结声速的马赫线；(2) 流线. 不过，由于在非平衡流中有限速率过程的不可逆性，沿流线熵是增加的. 关于特征线方法将在第4.4.5节讨论.

4.4.4 钝体非平衡流动

在第 4.3.6 节中讨论了平衡化学反应气体的钝体流动，这里讨论非平衡钝体绕流. 首先定性地分析非平衡钝体绕流的流动图像，见图 4.36. 在头部区域，化学成分与第 4.4.2 节所述的正激波峰面后的非平衡区类似. 现在，考虑流经驻点的流线，即图 4.36 中 abc 线，在 a 和 b 之间，流体元受压缩并减速，到驻点 b 处速度为零. 这表明流体元要花很长的时间来跑完 ab 之间的这段距离，以至于有足够的时间调节流体元的热力学和化学特性，在 b 点处达到当地平衡条件，并伴随有很高的离解度和电离度. 然后，流体元自驻点向下游迅速膨胀，速度自驻点处的零值沿物面迅速增大，在 c 点处流速达到声速. 显然，在 c 点附近区域中有很强的压力梯度和温度梯度，$\mathrm{d}p/\mathrm{d}s$ 和 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}s$ 值很大，并为负值. 这些与上一节讨论的喷管扩张段

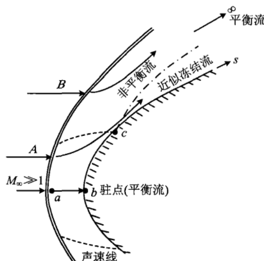


图 4.36　钝体高温流场中各区域的示意图

中的非平衡流动非常相似，在喷管流中，喉部下游会出现突然的冻结流动. 这里，c 点附近也有突然的冻结流. 因此，物面自声速点的下游将被很薄的、并具有很高离解和电离度的冻结流所覆盖. 再看离物面很近的流线 A. 由于它通过弓形激波强度很高的头部，因此，该流线的特性与 abc 流线的特性类似，沿该流线的流体元在激波后是具有高度离解和电离的、具有平衡特性的混合气体，然后在声速点附近及其下游变成冻结流体元. 最后，看离物面较远的流线 B. 它通过弓形激波上强度较弱的斜激波，因此，流体元的离解度和电离度较小，然而斜激波峰面后的非平衡区较长，这可从第4.4.2节关于非平衡正激波和斜激波自峰面向下游的松弛距离的比较看出，因此，B 流线在斜激波峰面后有很长的非平衡流动区. 当然，就整个钝体绕流而言，在距头部充分远的下游区将趋于当地平衡条件.

下面讨论非平衡钝体绕流的解. 求解这种无黏非平衡钝体绕流就是用数值方法解方程组(4.4.10)～(4.4.19)，以时间为步长，$t=0$ 时刻的初值按来流条件取冻结流的解. 可用上述介绍的时间推进法或用激波装配的显式 MacCormack 预估-校正法等. 时间步长按下列公式确定：基于 CFL 判据的流体动力时间步长为

$$\Delta t \leqslant \frac{\min(\Delta x, \Delta y, \Delta z)}{1.5\left[(u^2+v^2+\omega^2)^{1/2}+a\right]} \tag{4.4.32}$$

和基于反应速率的化学时间步长为

$$\Delta t \leqslant 0.1\min\left|\frac{\rho Y_i}{\dot{\omega}_i}\right| \tag{4.4.33}$$

式中，Δx，Δy 和 Δz 是笛卡尔坐标系中的格点空间. 式(4.4.33)与式(4.4.30)表示的化学时间步长略有区别，但 Δt 的结果基本上是一样的. 在计算时取式(4.4.32)和(4.4.33)中 Δt 较小的作为时间步长. 在多数情况下，化学时间 Δt 小于流体动力的 Δt，有时会差 1 个量级以上. 当速率方程出现陡峭特性时，时间推进解需要很长时间的计算才能获得定解. 一种改进方法是对组元连续方程(4.4.11)采用式(4.4.33)的化学步长，对流体力学方程(4.4.10)，(4.4.14)和(4.4.15)采用式(4.4.32)的 CFL 时间步长. 这种方法节省计算时间，但不能给出流场的瞬时变化图像. 如果只期望获得最后的定态结果，这种方法是可行的.

图 4.37 和图 4.38 是非平衡空气钝体绕流的算例. 假定空气是由 N_2，O_2，N，O，NO，NO^+ 和 e^- 7 个组元构成的高温混合气体. 图 4.37 是来流条件为 $V_\infty=3\,450$ m/s，$p_\infty=1\,014$ Pa，$T_\infty=300$ K 时，球头半径为 0.305 m，激波与物体驻点之间流体元中组元 O_2、NO 和 O 的质量比数沿流线(即图 4.36 中的 ab 线)的变化. 该图表明，这种流动条件下的激波层为中等离解气体，主要是 O_2 的离解. 另外，图中 NO 的变化与非平衡正激波后 NO 的变化(参见图 4.27)相类似.

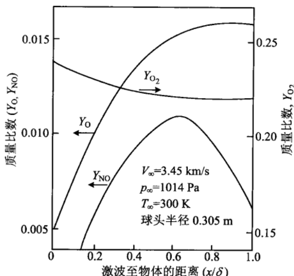


图 4.37　沿球头驻点流线非平衡流动的质量比数分布[8]

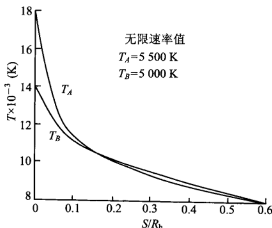


图 4.38(a)　钝体非平衡流沿 *A* 和 *B* 流线温度的变化

沿图 4.36 所示的 A 与 B 流线的非平衡流动解示于图 4.38. 图中给出了温度、压力和密度的变化曲线，其中，S 为以激波为起点沿流线的距离. 计算条件是：来流速度 $V_\infty=7$ km/s，飞行高度 60 km，头部半径 $R_b=2.1$ cm. 其中，流线 A 接近驻点流线，该流线流体元的化学非平衡特性在起始段与正激波峰面后的情形相类似. 温

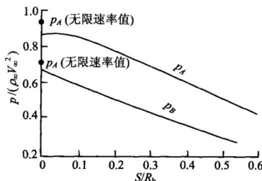


图 4.38(b)　钝体非平衡流沿 A 和 B 流线压力的变化

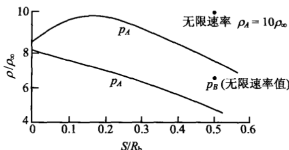


图 4.38(c)　钝体非平衡流沿 A 和 B 流线密度的变化

度 T_A 在激波后迅速下降(见图 4.38(a)),这是 O_2 和 N_2 的离解吸热造成的,在 $S/R_b>0.2$以后再次快速下降,这里主要是气体动力膨胀引起的. p_A 和 ρ_A 的变化在开始时也与正激波后类似(见图 4.38(b)和 4.38(c)),由于非平衡效应,p_A 稍有增大,而 ρ_A 明显升高,在超过 $S/R_b=0.2$ 以后,由于空气动力膨胀而减小. 然而,流线 B 经弱斜激波压缩,波后温度较低,离解度较小,而且松弛距离较长,T_B,p_B 和 ρ_B 的变化是非平衡效应和气体动力膨胀联合作用的结果. 另外,图中给出了 $S=0$(即激波峰面后)处按无限速率计算的 p_A 和 p_B 的平衡值,正如前面讨论平衡激波时所表明的,在压缩区中化学反应对压力的影响最小. 图中还给出了按平衡钝体流动计算的、在 $S/R_b=0.5$ 处的 ρ_A 和 ρ_B,显然平衡值大大超过非平衡值. 最后,非平衡效应影响最大的是温度,图中的 T_A 和 T_B 远大于按平衡条件计算的温度.

以上结果基本上代表了非平衡钝体无黏绕流的物理特性. 最后要说明一点,如果飞行高度很高(相应的密度低,反应速率慢),飞行物体小(流动时间短),在这种

情况下，会出现本章引言中所说的 τ_d 和 τ_c 为同一量级的情况，这时，非平衡效应是重要的. 如果飞行高度低或飞行物体大，那么，非平衡效应将很弱.

4.4.5 非平衡流动的特征线法

这里主要讨论楔、尖锥和钝锥的非平衡流动，以增加对非平衡无黏流的了解.

在第 4.4.2 节中已定性地分析了楔的非平衡流动，结合图4.30说明了激波弯曲的原因. 这里给出用特征线计算楔和尖锥非平衡无黏绕流的方法. 许多气体动力学专著对量热完全气体的无黏二维、轴对称无旋和有旋流的特征线法都有详细介绍，如参考文献[1]第 6 章和文献[2]第 5 章. 非平衡流的特征线法与量热完全气体的特征线法的特征线虽然都是流线和马赫线，然而，这两种气体的特征线的性质是不同的，相应的沿特征线的相容关系也不同. 先看特征线：

1) **流线** 在量热完全气体中流线又是等熵线，而在非平衡流中沿流线是非等熵的. 因为，非平衡流是有限速率不可逆流，伴有熵的产生，因此，所有二维或三维非平衡流场均为有旋流场，流体微元沿流线熵值增大；

2) **马赫线** 在量热完全气体中仅一种，在非平衡流中有多种定义，选取其中基于冻结声速 a_f 所定义的马赫线为特征线，并不使用非平衡流的实际声速或平衡声速. 在非平衡激波分析中已指明，波的峰面厚度仅为平均自由程的几倍，因此，波必然以当地冻结条件传播. 在非平衡流中，特征线与流线之间的夹角为 $\mu=\arcsin(1/M_f)$ $=\arcsin(a_f/v)$.

再看沿特征线的相容关系. 令 S_1，S_2 和 S 分别表示沿左行冻结马赫线、右行冻结马赫线和流线的距离，如图 4.39 所示，文献[3]给出的非平衡流的相容方程为

沿 S_1：

$$\frac{\partial\theta}{\partial S_1}+\frac{(M_f^2-1)^{1/2}}{\rho V^2}\frac{\partial p}{\partial S_1}+\sin\mu\left[\frac{j\sin\theta}{y}-\sum_i\left(M-\frac{\rho\hat{R}}{p}\frac{H_i}{c_{pf}}\right)\frac{\partial\eta_i}{\partial S}\right]=0 \quad (4.4.34)$$

沿 S_2：

$$-\frac{\partial\theta}{\partial S_2}+\frac{(M_f^2-1)^{1/2}}{\rho V^2}\frac{\partial p}{\partial S_2}+\sin\mu\left[\frac{j\sin\theta}{y}-\sum_i\left(M-\frac{\rho\hat{R}}{p}\frac{H_i}{c_{pf}}\right)\frac{\partial\eta_i}{\partial S}\right]=0 \quad (4.4.35)$$

沿 S：

$$\rho V\frac{\partial\eta_i}{\partial S}=\frac{\dot{\omega}_i}{M_i\rho} \quad (4.4.36)$$

沿 S：

$$\rho V \frac{\partial V}{\partial S} = -\frac{\partial p}{\partial S} \tag{4.4.37}$$

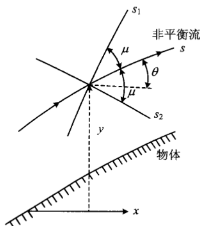


图 4.39　非平衡流特征线的示意图

式中，θ 为流线与水平轴的夹角，y 为垂直坐标，$j=0$ 或 1，分别代表二维或轴对称流动，M 为混合气体的当地分子量，H_i 为 i 组元的单位摩尔焓，c_{pf} 为平均单位摩尔冻结定压比热，即 $c_{pf}=\sum_i \eta_i c_{pi}/\sum_i \eta_i$，它与式(4.3.34)定义的冻结定压比热相类似，其中，c_{pi} 为 i 组元的单位摩尔定压比热.

特征线法就是根据已知的初始与边界条件，对特征线交叉网格的格点，用向下游推进的办法求解上述相容方程. 图 4.40 是用特征线法计算的空气绕楔非平衡流动的楔面压力分布和温度分布. 自由流条件是：$V_\infty=6\ 638$ m/s，$p_\infty=0.1$ atm，$T_\infty=273.16$ K. 图中 S 是自楔顶点量起的沿物面的距离. 由该图可看出，p 和 T 是 S 的函数，并随 S 增加而减小. 值得注意的是，p 和 T 值直至远下游处并不趋于同样来流条件下按平衡激波理论的计算值. 其原因正如前面图 4.30 所揭示的那样，在楔前缘尖点处，激波倾角最大，故物面流线的熵增也最大. 随后，由于不可逆速率过程，使物面流线的熵值进一步增大. 所以，对非平衡楔流而言，物面附近流线产生的熵增比相同条件下平衡楔流的熵增要大. 基于这个原因，非平衡楔流的弯曲激波，在物面附近形成熵层，该熵层导致物面流体温度趋于一个渐近值，该渐近值大于平衡楔流值. 另外，熵层厚度占整个激波层厚度的百分比随着向下游延伸而变小. 在非平衡楔流中，除物面特性以外，只有在距头部无限远处，通过激波层的流动才是具有均匀特性的当地平衡流.

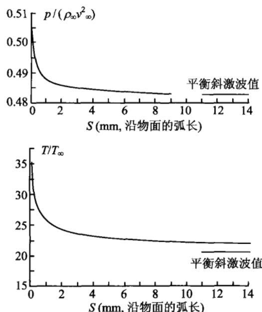


图 4.40　沿楔面非平衡流动的压力和温度[3]

图 4.41 是半角为 30°的非平衡楔流其激波倾角 β 沿楔面的变化. 来流条件是 $V_\infty=6.7$ km/s，飞行高度为 65.5 km，这基本上是航天飞机再入飞行轨道上层流传热率很高时的飞行条件. 该结果表明，激波倾角 β 从头部位置处的冻结流值变化到下游的平衡流值，这中间要经过一百多米长的距离，尽管激波倾角只变化几度.

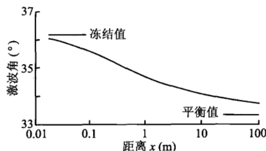


图 4.41　尖楔非平衡激波角随距离的变化[4]

图 4.42 是非平衡尖锥和钝锥绕流中氧原子的摩尔比数 X_O 在激波层中沿无量

纲法向距离$\bar{\eta}$的变化. $\bar{\eta}$的定义为$\bar{\eta}=(\eta-\eta_b)/(\eta_s-\eta_b)$，这里下标 b 和 s 分别代表物面和激波波面，$\eta$ 为激波层中任一点的当地法向坐标. 图 4.42(a)为$\frac{x}{R_b}=3$，图 4.42(b)为$\frac{x}{R_b}=6.8$处的计算结果，其中，x 为自驻点沿物面的距离，R_b 为头部半径. 图中虚线对应于尖锥，实线对应于钝锥. 当$\bar{\eta}$从零(即物面)增大时，尖锥的结果值表明 X_O 在近壁区迅速减小，然后，在激波层的其余部分向激波波面缓慢地减小. 在近壁区 X_O 迅速减小与上面非平衡楔流中所讨论的熵层是类同的. 实线表明头部钝度对 X_O 值有非常强烈的影响，由头部弓形激波诱导的强熵层使 X_O 在离物面一定距离处显著下降. 通过图 4.42(a)和 4.42(b)两个图的比较可看出 x 的影响，即随着从头部向下游距离增长，熵层减薄. 显然，在钝头高超声速绕流中，流体动力诱导的熵层与有限速率化学反应两者之间是强耦合的.

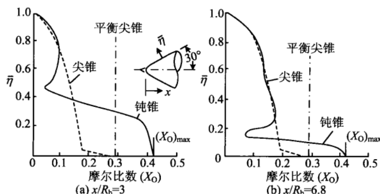


图 4.42　钝锥和尖锥空气非平衡绕流中氧原子摩尔比数 X_O 的分布

$V_\infty=6.7$ km/s，高度 65.5 km[4]

本章研究了高温无黏气体的冻结、平衡和非平衡流动. 根据以上分析可清楚地看出，非平衡流与平衡流的主要不同在于非平衡现象引起的尺度效应. 平衡流动与物体的大小无关，而非平衡流动与物体尺寸密切相关. 在非平衡流动中引入了流动特征时间 τ_d，它与物体的尺寸有关，又引入了化学特征时间 τ_c，它与温度和密度有关，对空气介质而言，可视为与飞行高度有关. 因此，实际飞行器的 τ_d/τ_c 值取决于飞行器的大小和飞行高度. 如果飞行器较小，飞行高度又很高，这时非平衡效应是重要的. 反之，如果飞行器较大，而飞行高度又低，将趋近于平衡流动.

最后，还应注意到高温无黏平衡(或非平衡)流与量热完全气体无黏流的主

要区别. 这些区别有:高温对流动的密度和温度分布有巨大的影响,不过,对压力的影响程度很小;在计算方法上有很大的不同,所有高温或高超声速流动只有数值解,没有也不可能有流动参数之间的解析关系式;在量热完全气体流动中起重要作用的马赫数 M 和比热比 γ,在高温流动中完全失效,虽然在高温流动中也可按定义得到 M 和 γ 值,但它们对计算没有用处;高温或高超声速流动的计算直接使用原始的基本变量,如速度、密度、压力和温度;另外,对非平衡流动还取决于流动的尺度.

第 5 章　黏性气动热力学的基本方程和边界条件

5.1 引　　言

气动热力学所论述的气流属多组元反应气体流动，其基本方程(正如第 4.3 节所指出的)和单一气体一样，有质量守恒方程、动量守恒方程、能量守恒方程和气体状态方程. 但由于混合气体中各个组元的浓度在流动过程中必须满足各自的质量守恒关系，因此，除了上述方程外，还增加了各个组元的连续方程，亦称扩散方程. 这样，在基本方程中同时出现了两个新的物理量，即化学生成率与扩散质量流. 前者将由化学动力学条件给出，而扩散质量流将给多组元气体引起较多麻烦，一些公式需要用分子运动论推导(见第 1.3节). 为此，本章将进一步讨论多组元混合气体的输运现象和输运系数的计算公式，而后给出黏性气动热力学的基本方程组. 此外，由于表面的催化作用和表面烧蚀现象，对提供气动热力学基本方程的边界条件增添了复杂因素，因此，最后将简要介绍表面催化的机理及其有关内容.

5.2 多组元混合气体中的输运特性

在多组元化学反应流场中，同时存在着质量交换、动量交换和能量交换过程.

另外，由于流场中有浓度梯度、速度梯度和温度梯度，因而产生质量交换的扩散现象、动量交换的摩擦现象和能量交换的传热现象.这些流量与相应物理量的梯度有关.在第1.3节中利用分子运动论，分析了这些输运现象的机理，利用简化的刚球模型，如果不考虑物理量的梯度之间的相互作用，那么，它们的唯象关系便是熟知的费克(Fick)定律、牛顿公式和傅立叶(Fourier)定律：

$$J_i = -D\frac{\partial \rho_i}{\partial n} \tag{5.2.1}$$

$$J_u = -\mu\frac{\partial u}{\partial n} \tag{5.2.2}$$

$$J_q = -\lambda\frac{\partial T}{\partial n} \tag{5.2.3}$$

然而，对于多组元混合气体，用精确分子运动论给出的输运公式和输运系数比较复杂，分述如下.

5.2.1 质量输运

由 n 个组元组成的混合气体，其中，i 组元的质量扩散流矢由下式确定(见参考文献[2]第516页)：

$$J_{i\alpha} = \frac{\rho}{\overline{M}^2}\sum_j M_i M_j D_{ij} d_{j\alpha} - D_i^T \frac{\partial \ln T}{\partial x_\alpha} \tag{5.2.4}$$

式中

$$d_{j\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\overline{M}\frac{Y_i}{M_j}\right) + \left(\overline{M}\frac{Y_j}{M_j} - Y_j\right)\frac{\partial \ln p}{\partial x_\alpha} - \frac{1}{p}\left(\rho_j F_{j\alpha} - Y_j \sum_k \rho_k F_{k\alpha}\right) \tag{5.2.5}$$

式中，D_{ij} 为多成分扩散系数，表示组元 i 在所有其他组元存在的情况下通过 j 组元的扩散. D_i^T 为混合物中组元 i 的多成分热扩散系数，$F_{k\alpha}$ 为作用在单位质量组元 k 上的外力，T 为气体温度. M_i 和 $\overline{M}$ 分别表示 i 组元的分子量和混合气体的平均分子量，并且

$$\overline{M} = \left[\sum_i^n \left(\frac{Y_i}{M_i}\right)\right]^{-1} \tag{5.2.6}$$

方程(5.2.4)表明，扩散质量流可以由4种原因引起：(1) 浓度梯度，由浓度梯度引起的质量扩散称为费克扩散；(2) 压力梯度影响，如在转动气体容器中分子受离心力影响而向器壁施加压力；(3) 外力影响，如电离气体受电场的作用；(4) 温度梯度对扩散流影响，即苏瑞效应.对于高超声速流，外力可以不计.对边界层问题，压力项也可不考虑.在实用上，人们用下面公式替代式(5.2.4)比较方便：

$$\frac{\overline{M}^2}{\rho}\sum_j \frac{1}{\mathscr{D}_{ij}}\frac{Y_iY_j}{M_iM_j}\left(\frac{J_{j\alpha}}{Y_j}-\frac{J_{i\alpha}}{Y_i}\right)$$

$$= d_{j\alpha}-\frac{\overline{M}^2}{\rho}\sum_j \frac{1}{\mathscr{D}_{ij}}\frac{Y_iY_j}{M_iM_j}\left(\frac{D_j^T}{Y_j}-\frac{D_i^T}{Y_i}\right)\frac{\partial \ln T}{\partial x_\alpha} \tag{5.2.7}$$

式中，$\mathscr{D}_{ij}$ 为组元 i 相对于组元 j 的二元扩散系数. 对于二组元混合物，这些方程可以大大简化. 若用下标 1 和 2 分别表示两种组元，则利用

$$Y_1+Y_2=1$$

$$\frac{1}{\overline{M}}=\frac{Y_1}{M_1}+\frac{Y_2}{M_2}=\left(\frac{1}{M_1}-\frac{1}{M_2}\right)Y_1+\frac{1}{M_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\overline{M}\frac{Y_1}{M_1}\right)=\frac{\overline{M}^2}{M_1M_2}\frac{\partial Y_1}{\partial x_\alpha} \tag{5.2.8}$$

从方程(5.2.4)或(5.2.7)，注意除去压力和外力两项，得

$$d_{1\alpha}=\frac{\overline{M}^2}{M_1M_2}\frac{\partial Y_1}{\partial x_\alpha}=-d_{2\alpha}$$

$$J_{1\alpha}=-\rho\mathscr{D}_{12}\frac{\partial Y_1}{\partial x_\alpha}-D_1^T\frac{\partial \ln T}{\partial x_\alpha}$$

$$=-\rho\mathscr{D}_{12}\left(\frac{\partial Y_1}{\partial x_\alpha}+\frac{M_1M_2}{\overline{M}^2}k_T\frac{\partial \ln T}{\partial x_\alpha}\right) \tag{5.2.9}$$

式中

$$\mathscr{D}_{12}=\mathscr{D}_{21},D_1^T=-D_2^T,J_{1\alpha}=-J_{2\alpha},k_T=\frac{\overline{M}^2}{\rho M_1M_2}\frac{D_1^T}{\mathscr{D}_{12}} \tag{5.2.10}$$

k_T 称为热扩散比，它是衡量热扩散与质量扩散相对重要性的尺度. 当 $k_T>0$，组元 1 向冷区移动. 而当 $k_T<0$，组元 1 向热区移动. 方程(5.2.9)右边第 1 项就是熟知的费克定律，它描述质量扩散流与浓度梯度之间的关系. 右边第 2 项便是苏瑞效应热扩散项，热扩散系数一般是很小的.

当系统中组元满足某些条件时，多成分扩散质量流的表达式可以简化为上述简单的二组元形式. 在多成分系统中，让输运特性相同的一些组元构成一个“扩散群”，可用单一组元 i 表示这个扩散群. 如果所有二元扩散系数 $\mathscr{D}_{ij}$ 和其他组元的分子量都分别相等时，可直接采用式(5.2.9)并利用式(1.3.47)，得

$$J_{i\alpha}=-\rho\mathscr{D}_i\frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha}-D_i^T\frac{\partial \ln T}{\partial x_\alpha} \tag{5.2.11}$$

式中，$\mathscr{D}_{ij}$ 因 i 对所有 j 都相等，所以用 $\mathscr{D}_i$ 表示，这个公式对扩散混合体中每个组元 i 同时成立，它具有二元扩散形式，通常称为等扩散系数近似. 对于离解空气，这个条件是可以满足的.

对于一般情况，即在多成分气体中当二元扩散系数彼此相差很大时，扩散流的计算即使不考虑热扩散效应，也是很繁杂的. 因为扩散流 J_{ia} 与二元扩散系数和组元浓度及其梯度之间的关系是通过隐式方程（见方程(5.2.7)）表达的. 因此，为了计算不等扩散系数情形下的多成分气体动力学问题，文献[4]采用如下近似表达式

$$\mathscr{D}_{ij} = \frac{\overline{D}(T,p)}{F_i F_j} \tag{5.2.12}$$

式中，$\overline{D}(T,p)$为参考扩散系数，代表混合物的固有特性. $F_i(T)$为i组元的扩散因子，代表i组元的固有特性. 参考扩散系数与温度和压力的关系采用下面的公式（参看文献[2]方程(8.2.46)）.

$$\overline{D} = 2.628 \times 10^{-3} \frac{(T^3/M_r)^{\frac{1}{2}}}{p\,\overline{\Omega}_{rr}^{(1,1)}} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \tag{5.2.13}$$

式中，下标"r"表示参考组元，$\overline{\Omega}^{(1,1)}$为碰撞截面. 因此，$\overline{D}$就是参考组元的自身扩散系数，$F_i$ 值是这样确定的：用最小二乘法来对系统的二元扩散系数 $\mathscr{D}_{ij}$ 进行拟合. 例如，文献[4]中给出了碳-氧-氮(C-O-N)系统的 F_i 和$\overline{D}$值，列在表 5.1 中. 可以看到，若在系统中有 N 个组元，则利用这个近似，可以用 N 个扩散因子 F_j 来代替 $(N(N-1)/2)$个二元扩散系数 $\mathscr{D}_{ij}$. 这个近似对于具有大量组元的复杂系统，也具有很好的精确性.

表 5.1　碳-氧-氮系统中的$\overline{D}$和 F_i 值[2]

（压力 p=1 大气压）

温度 T (K)	2 200	4 400	6 700	8 900
$\overline{D}$(cm²/s)	6.184	19.49	38.24	61.74
	F_i的 百 分 比 误 差			
F_O=0.739 9	−0.06	−0.05	0.04	0.05
F_{O_2}=1.000 0	−0.07	−0.05	0.05	0.06
F_N=0.737 8	0.04	0.03	0.11	−0.19
F_{N_2}=1.031 5	0.04	0.03	0.12	−0.19
F_{CO}=1.021 7	−0.04	0	0.07	−0.03
F_{CO_2}=1.269 0	−0.19	−0.18	0.12	0.25
F_C=0.669 2	0.42	0.35	−0.70	−0.06
F_{C_3}=1.092 8	−0.15	−0.16	0.04	0.27
F_{CN}=1.034 3	0.03	0.04	0.12	−0.17

5.2.2 动量输运

动量输运中压力与应变率的关系用压力张量表示：

$$p_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\mu S_{ij} \tag{5.2.14}$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\frac{\partial v_k}{\partial x_k}\delta_{ij}\right] \tag{5.2.15}$$

式中，p_{ij} 为应力张量，p 为静压，δ_{ij} 为克罗内克符号(Kronecker Delta)，S_{ij} 为应变率张量，μ 为黏性系数. 多组元混合物的黏性系数将在后面另一节合并介绍.

5.2.3 能量输运

多组元气体中的热能交换是由热传导以及由带着化学焓的质量扩散所组成，若不计辐射传热，热流 q_α(单位时间内通过单位面积的能量)可以表示为(文献[2]方程(8.1.23))

$$q_\alpha = -\lambda_f \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} + \sum_i h_i J_{i\alpha} + \frac{\hat{R}T}{p}\sum_i \sum_{j\neq i} \frac{\overline{M}}{M_i M_j}\frac{D_i^T}{\mathscr{D}_{ij}}\left(\frac{J_{i\alpha}}{Y_i} - \frac{J_{j\alpha}}{Y_j}\right)Y_j \tag{5.2.16}$$

式中，λ_f 为热传导系数，在反应气体混合物中常指“冻结”热传导系数，即由平动、转动、振动和电子的能量输运所提供的热传导系数，$\hat{R}$ 为通用气体常数，h_i 为 i 组元的比焓(单位质量焓)，它包含热焓和化学焓两部分

$$h_i = \int_0^T c_{pi}\,\mathrm{d}T + h_i^0 \tag{5.2.17}$$

式中，c_{pi} 和 h_i^0 分别表示 i 组元的定压比热和化学生成焓.

方程(5.2.16)的右边第1项代表因温度梯度而引起的能量传递，即是熟知的傅立叶热传导. 第2项代表由质量扩散引起的能量传递. 第3项代表因热扩散与质量扩散的相互作用而引起的能量传递，称为扩散-热效应或杜夫效应. 对二组元混合物，第3项一般可以忽略. 因此，除在极高温情况下外，杜夫效应完全可以不计.

对于等扩散系数的多成分混合物，利用方程(5.2.11)，热流方程(5.2.16)可写作

$$q_\alpha = -\lambda_f \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} - \rho\mathscr{D}_i \sum_i h_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha} - \sum_i h_i D_i^T \frac{\partial \ln T}{\partial x_\alpha} \tag{5.2.18}$$

在高超声速流动分析中，热流 q_α 有时用混合物的静焓 h 而不用温度 T 表示，静焓 h 的定义为

$$h = \sum_i Y_i h_i \tag{5.2.19}$$

因此，对混合物静焓 h 的微分为

$$dh = c_{pf}dT + \sum_i h_i dY_i \tag{5.2.20}$$

式中

$$c_{pf} = \sum_i Y_i c_{pi} \tag{5.2.21}$$

称为混合气体的“冻结”定压比热. 把方程(5.2.20)代入方程(5.2.18),热流 q_α 变成

$$q_\alpha = -\frac{\mu}{Pr_f}\left[\frac{\partial h}{\partial x_\alpha} + (Le_f - 1)\sum_i h_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha} + \sum_i Le^T \frac{h_i}{T}\frac{\partial T}{\partial x_\alpha}\right] \tag{5.2.22}$$

式中

$$\left.\begin{aligned} Pr_f &= \frac{c_{pf}\mu}{\lambda_f} = \frac{\mu/\rho}{\lambda_f/(\rho c_{pf})} = \frac{\text{运动黏性系数}}{\text{导热率}} \\ Le_f &= \frac{\rho\mathscr{D}_i c_{pf}}{\lambda_f} = \frac{\mathscr{D}_i}{\lambda_f/(\rho c_{pf})} = \frac{\text{质量扩散系数}}{\text{导热率}} \\ Le^T &= \frac{D_i^T c_{pf}}{\lambda_f} = \frac{D_i^T/\rho}{\lambda_f/(\rho c_{pf})} = \frac{\text{热扩散系数}}{\text{导热率}} \end{aligned}\right\} \tag{5.2.23}$$

Pr_f称为“冻结”普朗特(Prandtl)数,表征动量和能量通过系统传递的相对大小,即动量输运对热能扩散(热传导)的比,Le_f 和 Le^T 分别称为“冻结”路易斯(Lewis)数和“冻结热”路易斯数,它们分别表示在系统中质量扩散对热能扩散之比和热扩散对热能扩散之比. 另一个以后要用的重要无量纲输运参数是

$$Sc = \frac{\mu}{\rho\mathscr{D}_i} = \frac{\mu/\rho}{\mathscr{D}_i} = \frac{\text{运动黏性系数}}{\text{质量扩散系数}} \tag{5.2.24}$$

称为施密特(Schmidt)数,表示系统中动量输运对质量扩散之比,显然

$$Sc = Pr_f/Le_f \tag{5.2.25}$$

为了事先使读者对输运过程的相对效应有一个数量概念,表 5.2 列出了平衡离解空气的 Pr_f数和 Le_f数. 这个表取自文献[5],它是根据氧和氮具有相等的碰撞截面,故在电离发生前,空气基本上可以当作原子和分子的二元混合物来处理的. Pr_f数随温度变化很小,近似为常数,平均值约为 0.72,而 Le_f 数则从 1.4 变化到 0.6.

当 Le_f数等于 1 并忽略热扩散效应时,热流方程变成

$$q_\alpha = -\frac{\mu}{Pr_f}\frac{\partial h}{\partial x_\alpha} \tag{5.2.26}$$

这个方程表明了一个重要结论,即当 $Le_f = 1$ 时,高温离解气体的热流公式与低速的一样.

表 5.2(a)　平衡离解空气的 Pr_f 数[5]

温度 T(K)	压　　力 p(atm)						
	10^2	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
2 000				0.773	0.772	0.772	0.772
3 000	0.777	0.777	0.773	0.762	0.747	0.739	0.738
4 000	0.771	0.758	0.743	0.738	0.726	0.729	0.717
5 000	0.753	0.739	0.732	0.723	0.704	0.682	0.683
6 000	0.740	0.724	0.709	0.687	0.691	0.697	—
7 000	0.720	0.700	0.684	0.703	0.711	—	—
8 000	0.698	0.690	0.710	0.721	—		
9 000	0.687	0.707	0.734	—			
10 000	0.695	0.725	—				

表 5.2(b)　平衡离解空气的 Le_f 数[5]

温度 T(K)	压　　力 p(atm)						
	10^2	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
2 000				1.355	1.355	1.346	1.335
3 000	1.445	1.437	1.405	1.327	1.213	1.157	1.147
4 000	1.449	1.347	1.225	1.180	1.144	1.130	1.051
5 000	1.327	1.215	1.158	1.105	0.970	0.750	0.609
6 000	1.235	1.131	1.019	0.808	0.628	0.578	—
7 000	1.118	0.975	0.746	0.605	0.574	—	
8 000	0.979	0.756	0.601	0.570	—		
9 000	0.805	0.618	0.567	—			
10 000	0.662	0.558	—				

5.3　高温气体输运系数

本节简要地给出输运系数的一些实用计算公式，关于输运理论的有关知识，可参阅本书第 1.3 节和文献[1]，[2].

5.3.1 碰撞截面

如同气体的热力学特性可从配分函数计算出来一样，高温气体的输运特性，基本上由碰撞组元之间的碰撞截面所确定，对于粒子 i 和粒子 j 之间的碰撞，查普曼-恩斯柯格(Chapman-Enskog) 解给出了它们之间的有效碰撞截面，它正比于碰撞积分(文献[2]方程(8.2.1)～(8.2.3))

$$\Omega_{ij}^{(l,s)}=\sqrt{\frac{kT}{2\pi m_{ij}}}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-r_{ij}^2}r_{ij}^{2S+3}Q^{(l)}(g_{ij})\mathrm{d}r_{ij} \tag{5.3.1}$$

$$Q^{(l)}(g_{ij})=2\pi\int_0^{\infty}(1-\cos^l\psi)b\mathrm{d}b \tag{5.3.2}$$

$$\psi(g_{ij},b)=\pi-2b\int_{r_m}^{\infty}\frac{\mathrm{d}r/r^2}{\sqrt{1-\dfrac{b^2}{r^2}-\dfrac{\varphi(r)}{\dfrac{1}{2}m_{ij}g_{ij}^2}}} \tag{5.3.3}$$

式中

$$r_{ij}^2=\frac{1}{2}\frac{m_{ij}g_{ij}^2}{kT},\qquad m_{ij}=\left(\frac{1}{m_i}+\frac{1}{m_j}\right)^{-1} \tag{5.3.4}$$

m_{ij} 为折合质量，g_{ij} 为碰撞粒子的初始相对速度，b 为碰撞参数，ψ 为偏转角，r 为粒子间脱离距离(质心距离)，r_m 为粒子最逼近距离，$\varphi(r)$为分子作用势以及 $\Omega^{(1,1)}$ 为扩散传递的碰撞积分，$\Omega^{(2,2)}$ 为黏性和热传导的碰撞积分.

碰撞积分是温度和作用势的函数，因此，作用势的选择是一个极其重要的工作. 一些比较常用的作用势模型有：刚性球模型、萨瑟兰(Sutheslend)势、伦纳德-琼斯(Lennasd-Jones)“6-12”方次势、中心排斥势和 6-exp 势等，详见表 5.3.

表 5.3 作用势模型

作用势模型	公式
刚性球模型	$\varphi(r)=\infty\quad r<\sigma_{ij}$ $\quad=0\quad r>\sigma_{ij}$
萨瑟兰模型	$\varphi(r)=\infty\quad r<\sigma_{ij}$ $\varphi(r)=-\varepsilon\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{r}\quad r>\sigma_{ij}\quad r=2,4,6,$等
伦纳德-琼斯模型	$\varphi(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right]$

续表

作用势模型	公　　式
中心排斥模型	$\varphi(r)=\dfrac{A}{r^n}\quad n=6,8,$等
6-exp势模型	$\varphi(r)=\dfrac{\varepsilon}{1-\dfrac{6}{\alpha}}\left\{\dfrac{6}{\alpha}\exp\left[\alpha\left(1-\dfrac{r}{r_m}\right)\right]-\left(\dfrac{r_m}{r}\right)^6\right\}$ $\alpha=12\sim15$
$\sigma_{ij}=\dfrac{1}{2}(\sigma_i+\sigma_j)$，　σ_i:粒子直径，　ε:最大吸引能	

上述诸多分子运动论中的参量均可以进行无量纲化，为此定义下列一些简化参量.

$$r^*=r/d,\quad \text{简化分子间距离}$$
$$b^*=b/d,\quad \text{简化碰撞参量}$$
$$\varphi^*=\varphi/\varepsilon,\quad \text{简化作用势}$$
$$T^*=kT/\varepsilon,\quad \text{简化温度}$$
$$g_{ij}^*=\frac{1}{2}m_{ij}g_{ij}^2/\varepsilon,\quad \text{简化相对动能}$$

这里，ε 为最大吸引能，d 为刚性球分子直径，k 为玻尔兹曼常数. 同样碰撞截面也可以用最简单的刚性球模型的碰撞截面进行简化，于是有

$$\Omega_{ij}^{(l,s)*}=\frac{\Omega_{ij}^{(l,s)}}{\Omega_{ij}^{(l,s)}\big|_{\text{刚球}}}\tag{5.3.5}$$

简化碰撞截面 $\Omega_{ij}^{(l,s)*}$ 表明任何特定的分子作用势模型相对于刚性球模型存在的差异.

5.3.2 输运系数计算公式

下面简略地介绍高温气体输运系数的具体计算公式. 这些公式直接用分子量 M_i 等实用单位以及简化的碰撞截面 $\Omega_{ij}^{(l,s)*}$ 表示，而且也只给出一级近似的值，如 $[\mathscr{D}_{ij}]_1$，$[\mu_{12}]_1$ 等.

1. 扩散系数

(1) 二组元扩散系数的一级近似公式(参见式(1.3.38))为

$$[\mathscr{D}_{12}]_1=2.628\times10^{-3}\frac{\sqrt{T^3(M_1+M_2)/2M_1M_2}}{pd_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)}\quad(\mathrm{cm^2/s})\tag{5.3.6}$$

式中，$d_{12}=\frac{1}{2}(d_1+d_2)$，单位为(Å)，$T_{12}^*=kT/\varepsilon_{12}$，$\varepsilon_{12}=\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}$，$p$ 的单位为 atm，ε_{12}/k 用温度单位 K.

(2) 单一组元的自身扩散系数

令式(5.3.6)中的 $M_1=M_2=M, d_1=d_2=d, \varepsilon_1=\varepsilon_2=\varepsilon, T^*=kT/\varepsilon$，则

$$[\mathscr{D}]_1 = 2.628\times10^{-3}\frac{\sqrt{T^3/M}}{pd^2\Omega^{(1,1)*}(T^*)}\quad(\mathrm{cm^2/s}) \tag{5.3.7}$$

(3) 多组元扩散系数 $\mathscr{D}_{im}$ 的近似表达式见式(1.3.41).

2. 黏性系数

(1) 单一组元的黏性系数(参见式(1.3.34))为

$$[\mu]_1 = 2.669\times10^{-5}\frac{\sqrt{MT}}{d^2\Omega^{(2,2)*}(T^*)}\quad[\mathrm{g/(cm\cdot s)}] \tag{5.3.8}$$

(2) 二组元黏性系数

$$[\mu_{ij}]_1 = 2.669\times10^{-5}\frac{\sqrt{2M_1M_2T/(M_1+M_2)}}{d_{12}^2\Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)}\quad[\mathrm{g/(cm\cdot s)}] \tag{5.3.9}$$

(3) 多组元黏性系数，可采用式(1.3.39)所示的混合法则进行计算.

3. 热传导系数

(1) 单原子气体的热传导系数(参见式(1.3.35))为

$$[\lambda]_1 = 1.989\times10^{-4}\frac{\sqrt{T/M}}{d^2\Omega^{(2,2)*}(T^*)} = \frac{15}{4}\frac{R}{M}[\mu]_1\quad[\mathrm{cal/(cm\cdot s\cdot K)}] \tag{5.3.10}$$

上式表明在精确分子运动论的一级近似中，热传导系数是正比于黏性系数，这和初级分子运动论的结果是一致的(参见文献[2]方程(1.2.18)).

对于多原子气体，还应考虑平动与内部自由度(转动与振动)之间的能量传递.一般采用欧肯(Encken)修正.因此，用下式代替式(5.3.10).

$$[\lambda]_1^{\text{欧肯}} = \frac{15}{4}\frac{\hat{R}}{M}[\mu]_1\left(\frac{4}{15}\frac{c_v}{\hat{R}}+\frac{3}{5}\right) \tag{5.3.11}$$

对单原子气体，单位摩尔的比热 $c_v=3\hat{R}/2$，上式又还原到式(5.3.10).

(2) 二组元热传导系数

$$[\lambda_{12}]_1 = 1.989\times10^{-4}\frac{\sqrt{T(M_1+M_2)/(2M_1M_2)}}{d_{12}^2\Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)}\quad[\mathrm{cal/(cm\cdot s\cdot K)}] \tag{5.3.12}$$

(3) 多组元热传导系数，其混合法则与式(1.3.39)相同，只要将 μ 用 λ 替代即可.

式(5.3.6)～(5.3.12)中的 $\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)$ 即为表 1.4 中的 $\Omega_{D,AB}$，而 $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ 即为表 1.4 中的 Ω_μ 或 Ω_λ.

5.4　黏性多组元反应气体基本方程

多组元反应气体基本方程组有质量守恒、动量守恒和能量守恒方程. 在化学反应流动中，由于各组元之间的质量密度可以变化，比起单一气体来说要复杂得多. 这些方程可以从分子运动论的玻尔兹曼(Boltzmann)方程导出(参见文献[2]第7.2节或文献[1]). 这里直接给出这些方程.

5.4.1　基本方程组

1. 质量守恒方程

在第 4.4.1 节中已推导出 i 组元的连续方程，又称扩散方程(参见方程(4.4.7))，这里改写为

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}[\rho_i(v_\alpha+\overline{C}_{i\alpha})]=\dot{\omega}_i \tag{5.4.1}$$

该式表明，在混合物中，每个组元的质量输运不仅取决于质量平均速度 v_α，而且与组元的扩散速度 $\overline{C}_{i\alpha}$ 和化学生成率 $\dot{\omega}_i$ 有关. 这个方程在单一气体中是不出现的.

扩散方程用质量比数 Y_i 表示，可写成如下形式(参看方程(4.4.8))：

$$\rho\frac{\mathrm{D}Y_i}{\mathrm{D}t}=-\frac{\partial J_{i\alpha}}{\partial x_\alpha}+\dot{\omega}_i \tag{5.4.2}$$

式中，$\mathrm{D}/\mathrm{D}t$ 为物质导数，其定义为

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}=\frac{\partial}{\partial t}+v_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \tag{5.4.3}$$

对于一个封闭系统的混合气体，尽管由于化学反应，各个组元之间的质量互相增减，但总的质量应该没有变化，即

$$\sum_i\dot{\omega}_i=0 \tag{5.4.4}$$

因此，对所有组元的扩散方程(5.4.1)求和，并利用方程(1.3.47)(即所有组元的质量扩散通量之和为零)，可得到混合气体总体的连续方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_{\alpha}}(\rho v_{\alpha})=0 \tag{5.4.5}$$

该式与方程(4.3.1)是相同的.

2. 动量守恒方程

多组元反应气体的动量方程和单一气体的一样，就是熟知的纳维-斯托克斯(Navier-Stokes)方程

$$\rho\frac{\mathrm{D}v_{\alpha}}{\mathrm{D}t}=-\frac{\partial p}{\partial x_{\alpha}}+\frac{\partial \tau_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}}+\sum_{i}\rho_{i}F_{i\alpha} \tag{5.4.6}$$

式中，黏性应力张量 $\tau_{\alpha\beta}=2S_{\alpha\beta}$，由方程(5.2.15)给出，$\sum_{i}\rho_{i}F_{i\alpha}$ 为体积力矢量.

3. 能量守恒方程

多组元反应气体能量方程（可参阅文献[2]中方程（7.2.47）～方程(7.2.50)）为

$$\rho\frac{\mathrm{D}e}{\mathrm{D}t}=-\frac{\partial q_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}}-p\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}}+\tau_{\alpha\beta}\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} \tag{5.4.7}$$

式中

$$e=\sum_{i}Y_{i}e_{i} \tag{5.4.8}$$

为混合物的内能，e_i 为 i 组元比内能(单位质量的内能). 热流 q_{α} 由方程(5.2.16)给出. 这个方程的左边代表流体微团的内能变化，右边第1项表示由普通热传导和流体通过微团边界的扩散所改变的内能. 第2项和第3项分别表示由压力功、黏性力功所引起的内能变化，第3项是黏性效应项，称为耗散项.

在实际应用中，用 e 表示的能量方程不是最方便的形式，对多组元气体来说，用焓表示比较方便，对于完全气体，组元 i 的内能 e_i 和焓 h_i 之间的关系

$$h_{i}=e_{i}+R_{i}T \tag{5.4.9}$$

式中，R_i 为组元 i 的特定气体常数，而热完全气体混合物的内能与焓之间的关系为

$$h=e+p/\rho \tag{5.4.10}$$

因此，利用连续方程(5.4.3)，能量方程(5.4.7)变成用静焓 h 表示的形式：

$$\rho\frac{\mathrm{D}h}{\mathrm{D}t}-\frac{Dp}{Dt}=-\frac{\partial q_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}}+\tau_{\alpha\beta}\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} \tag{5.4.11}$$

4. 状态方程

假定气体是热完全气体的混合物，对于作为热完全气体的每个组元 i，状态方程为(参见第2.2.2节)

$$p_{i}=\rho_{i}R_{i}T=\rho_{i}\frac{\hat{R}}{M_{i}}T \tag{5.4.12}$$

$\hat{R}$ 为气体普适常数，$\hat{R}=M_iR_i$，混合气体的压力 p 为

$$p=\sum p_i=\Big(\sum_i \frac{\rho_i}{M_i}\Big)\hat{R}\,T=\rho\Big(\sum_i \frac{Y_i}{M_i}\Big)\hat{R}\,T=\rho\frac{\hat{R}}{\overline{M}}T \tag{5.4.13}$$

式中，平均分子量 $\overline{M}$ 由方程(5.2.6)给出.

5.4.2　边界层方程组

在航空、航天领域中的高速气体动力学方面，边界层简化应用很广. 在边界层流动中，各物理参量在垂直于表面方向上的变化比其他方向上的变化大得多，而垂直于表面的速度分量比其他速度分量小得多，即

$$\left.\begin{array}{ll}\dfrac{\partial}{\partial y}\gg\dfrac{\partial}{\partial x}, & \dfrac{\partial}{\partial y}\gg\dfrac{\partial}{\partial z}\\ v\ll u, & v\ll\omega\end{array}\right\} \tag{5.4.14}$$

这里设 y 为正交坐标系 $x_\alpha(x,y,z)$ 中垂直于表面的坐标. u，v 和 ω 分别为相应的 3 个速度分量. 根据这些简化，守恒方程中的某些项就可以忽略. 因此，从方程(5.4.2)、(5.4.5)、(5.4.6)和(5.4.11)可以导出边界层方程. 对于二维平面和轴对称定常流动，并忽略体积力后，多组元气体的边界层方程有：

1. 连续方程

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u r^j)+\frac{\partial}{\partial y}(\rho v r^j)=0 \tag{5.4.15}$$

式中，$j=1$ 为轴对称流，$j=0$ 为平面流，r 为轴对称的垂直距离，如果边界层厚度与物体回转半径 r_0 相比小很多，即物体不是细长体的话，则取 $r=r_0$.

2. 动量方程

$$\rho u\frac{\partial u}{\partial x}+\rho v\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{\partial p}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial y}\Big(\mu\frac{\partial u}{\partial y}\Big) \tag{5.4.16a}$$

$$\frac{\partial p}{\partial y}=0 \tag{5.4.16b}$$

3. 扩散方程

一般情况下，多成分的扩散方程为

$$\rho u\frac{\partial Y_i}{\partial x}+\rho v\frac{\partial Y_i}{\partial y}=-\frac{\partial}{\partial y}(J_{iy})+\dot{\omega}_i \tag{5.4.17a}$$

在等扩散系数的假设下，则为

$$\rho u\frac{\partial Y_i}{\partial x}+\rho v\frac{\partial Y_i}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\Big(\rho\mathscr{D}_i\frac{\partial Y_i}{\partial y}+\frac{D_i^T}{T}\frac{\partial T}{\partial y}\Big)+\dot{\omega}_i \tag{5.4.17b}$$

4. 能量方程

一般情况下，多成分的能量方程为

$$\rho u\frac{\partial h}{\partial x}+\rho v\frac{\partial h}{\partial y}=u\frac{\partial p}{\partial x}-\frac{\partial}{\partial y}(q_y)+\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 \tag{5.4.18a}$$

在等扩散系数的假设下，则为

$$\rho u\frac{\partial h}{\partial x}+\rho v\frac{\partial h}{\partial y}=u\frac{\partial p}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_f\frac{\partial T}{\partial y}\right)+\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2+\frac{\partial}{\partial y}\left(\rho\mathscr{D}_i\sum_i h_i\frac{\partial Y_i}{\partial y}+\sum_i h_i\frac{D_i^T}{T}\frac{\partial T}{\partial y}\right) \tag{5.4.18b}$$

由于输运参数和化学生成率一般是温度和成分的函数，因此对于非平衡流动问题，在能量方程中有时采用温度作为变量. 对此，只要将方程(5.2.16)中最后一项略去，并和式(5.2.20)一起代入上面的能量方程，再用扩散方程(5.4.17)即可得到在多成分一般情况下的形式

$$c_{pf}\left(\rho u\frac{\partial T}{\partial x}+\rho v\frac{\partial T}{\partial y}\right)=u\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_f\frac{\partial T}{\partial y}\right)+\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2-\sum_i h_i\dot{\omega}_i-\left(\sum_i c_{pi}J_{iy}\right)\frac{\partial T}{\partial y} \tag{5.4.19a}$$

在等扩散系数近似下的形式

$$c_{pf}\left(\rho u\frac{\partial T}{\partial x}+\rho v\frac{\partial T}{\partial y}\right)=u\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}+\frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_f\frac{\partial T}{\partial y}\right)+\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2-\sum_i h_i\dot{\omega}_i+\sum_i c_{pi}\left(\rho\mathscr{D}_i\frac{\partial Y_i}{\partial y}+\frac{D_i^T}{T}\frac{\partial T}{\partial y}\right)\frac{\partial T}{\partial y} \tag{5.4.19b}$$

对于平衡气体，在能量方程中用总焓作变量更为方便，总焓的定义是静焓加上动能，即

$$h_s=h+u^2/2 \tag{5.4.20}$$

利用动量方程(5.4.16)和方程(5.4.18)即可求得总焓方程. 多成分一般情况下的形式为

$$\rho u\frac{\partial h_s}{\partial x}+\rho v\frac{\partial h_s}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\lambda_f}{c_{pf}}\frac{\partial h_s}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left[\mu\left(1-\frac{1}{Pr_f}\right)\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{u^2}{2}\right)\right]-\frac{\partial}{\partial y}\left[\sum_i h_i\left(J_{iy}+\frac{\lambda_f}{c_{pf}}\frac{\partial Y_i}{\partial y}\right)\right] \tag{5.4.21a}$$

在等扩散系数假设下的形式为

$$\rho u\frac{\partial h_s}{\partial x}+\rho v\frac{\partial h_s}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mu}{Pr_f}\frac{\partial h_s}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left[\mu\left(1-\frac{1}{Pr_f}\right)\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{u^2}{2}\right)\right]+\frac{\partial}{\partial y}\left\{\sum_i h_i\left[\frac{\mu}{Pr_f}(Le_f-1)\frac{\partial Y_i}{\partial y}+\frac{\mu}{Pr_f}\frac{Le_i^T}{T}\frac{\partial T}{\partial y}\right]\right\} \tag{5.4.21b}$$

为了使上述守恒方程组(包括相应的边界层方程组)有解，还必须补充描述反应气体特性的两个方程，即状态方程和化学速率方程，前者已由方程(5.4.13)给出.

5. 化学速率方程

化学生成率 $\dot{\omega}_i$ 由化学动力学给出. 设在气体中有 s 个反应，则一般化学反应式表示为(见第 3.5 节)

$$\sum_{i=1}^{n}\nu_i^{'(s)}Z_i \underset{k_-^{(s)}}{\overset{k_+^{(s)}}{\rightleftharpoons}} \sum_{i=1}^{n}\nu_i^{''(s)}Z_i \tag{5.4.22}$$

式中，$\nu^{'(s)}$ 和 $\nu^{''(s)}$ 分别表示在反应式 s 中左边和右边的计量系数，Z_i 表示任意化学组元，$k_+^{(s)}$ 和 $k_-^{(s)}$ 分别表示反应式 s 中的正向(从左到右)和逆向的反应速率常数. 根据质量作用定理，i 组元的化学生成率 $\dot{\omega}_i$ 可写成(参见式(3.5.39)和(3.5.40))

$$\dot{\omega}_i=M_i\sum_{s=1}^{r}(\nu_i^{''(s)}-\nu_i^{'(s)})(k_+^{(s)}\prod_{i=1}^{n}[Z_i]^{\nu_i^{'(s)}}-k_-^{(s)}\prod_{i=1}^{n}[Z_i]^{\nu_i^{''(s)}}) \tag{5.4.23a}$$

或

$$\dot{\omega}_i=M_i\sum_{s=1}^{r}(\nu_i^{''(s)}-\nu_i^{'(s)})k_+^{(s)}(\prod_{i=1}^{n}[Z_i]^{\nu_i^{'(s)}}-\frac{1}{K_a^{(s)}}\prod_{i=1}^{n}[Z_i]^{\nu_i^{''(s)}}) \tag{5.4.23b}$$

式中，$[Z_i]=\rho_i/M_i=\mathcal{N}_i/V$ 是组元 i 的摩尔密度(单位体积摩尔数)，n 为组元总数，r 为体系中存在的反应总数. 这里 $K_a^{(s)}$ 仅表示正向和逆向反应速率常数的比值，即 $K_a^{(s)}=k_+^{(s)}/k_-^{(s)}$. 对于平衡情况，此时，$\dot{\omega}_i=0$，并用上标“ * ”表示平衡条件，有

$$K_a^{(s)}=\frac{k_+^{(s)}}{k_-^{(s)}}=\prod_{i=1}^{n}[Z_i^*]^{\nu_i^{''(s)}}\bigg/\prod_{i=1}^{n}[Z_i^*]^{\nu_i^{'(s)}} \tag{5.4.24}$$

$K_a^{(s)}$ 为反应式 s 中的摩尔密度平衡常数.

至此，我们已经导出多组元反应气体的边界层方程组，计有：1 个连续方程(5.4.15)，1 个动量方程(5.4.16a)；$(n-1)$个扩散方程(5.4.17)；1 个能量方程(5.4.18)(或(5.4.19)或(5.4.21))；$(n-1)$个化学速率方程(5.4.23)；两个和式(5.4.4)与 $\sum_i Y_i=1$；另加一个状态方程(5.4.13)，总共由$(2n+4)$个方程所组成. 未知变量有：质量密度 ρ、焓 h(或温度 T)、速度分量 u 和 v. n 个组元质量比数 Y_i 和 n 个组元的化学生成率 $\dot{\omega}_i$，合计也是$(2n+4)$个未知变量. 所以，这个方程组是封闭的. 注意到，在方程中出现的扩散流 J_{iy} 与浓度梯度和温度梯度有关(参见方程(5.2.9)或(5.2.14))，压力通过边界层为常值，等于边界层外缘的压力，为一已知值.

在壁面处，切向速度为零，给定温度或温度梯度，法向速度要根据有无质量引射而定，组元与壁面为催化或非催化有关. 因此，壁面处的边界条件可表示如下：

$$
\left.\begin{array}{ll}
y=0: & \\
u=0 & \\
v=0 & \text{表面无质量引射} \\
v=v_{\mathrm{w}} & \text{表面有质量引射} \\
T=T_{\mathrm{w}}(\text{或 } h=h_{\mathrm{w}}) & \\
\begin{cases}
Y_i=Y_{i\mathrm{w}} & \text{任意催化表面} \\
Y_{A,I}=0 & \text{完全催化表面} \\
\dfrac{\partial Y_{A,I}}{\partial y}=0 & \text{非催化表面}
\end{cases} &
\end{array}\right\} \tag{5.4.25}
$$

在外缘处的边界条件是

$$
y\rightarrow\infty:\quad u=u_{\mathrm{e}},T=T_{\mathrm{e}}(\text{或 } h=h_{\mathrm{e}}),Y_i=Y_{i\mathrm{e}} \tag{5.4.26}
$$

式中，下标“w”和“e”分别表示壁面与外缘条件，$Y_{A,I}$表示原子和离子的质量浓度.

对于壁面有质量引射的情况，表面上 i 组元浓度 $Y_{i\mathrm{w}}$与质量流$(\rho_i v_i)_{\mathrm{w}}$ 有相互制约的关系（详见第 7 章）

$$
(\rho_i v_i)_{\mathrm{w}}=[\rho_i(v+\overline{C}_i)]_{\mathrm{w}}=Y_{i\mathrm{w}}(\rho v)_{\mathrm{w}}+J_{i\mathrm{w}} \tag{5.4.27}
$$

这里利用了方程(5.4.5)和(5.4.6)，其中，$J_{i\mathrm{w}}$表示在壁面处垂直于表面的扩散流.

5.5 壁面催化反应及有关参数

5.5.1 壁面催化反应

1. 催化反应的基本概念

催化反应是指有催化剂参与的反应. 催化剂可以使反应速度明显加快，但催化剂本身的化学性质和数量在反应前后基本保持不变，催化剂加快反应速率的原因主要是降低了反应的活化能. 应注意的是，催化剂仅能缩短反应达到平衡所需要的时间，并不会改变平衡常数，因此，在一定条件下，如式(5.5.1)所示的反应中，对 k_+ 是好的催化剂，对 k_- 必然也是好的催化剂，还应注意的是，在给定条件下，实际上不可能发生的化学反应，企图找催化剂来实现是徒劳无益的.

催化反应分同相催化反应和多相催化反应. 前者在同一物相（气或液）中进行，后者在两种或两种以上物相的界面进行. 其中，气-固相催化反应不仅在化工中是

重要的，在高温边界层理论中也是重要的. 在物理化学理论中，将气-固相催化反应的一般过程分为[8]：

(1) 反应物向催化剂表面扩散；

(2) 反应物在催化剂表面上的吸附；

(3) 反应物在催化剂表面上反应，形成产物；

(4) 产物从催化剂表面上的脱附；

(5) 产物离开催化剂表面扩散到气相中.

其中，(1) 和(5) 为催化反应中物质的输运过程，反应了扩散因素对反应速度的影响机制，属于物理过程；(2)～(4)为表面化学反应过程.

2. 边界层壁面催化反应

边界表面催化反应，指的是表面对气体反应起催化作用的那种表面反应，它通过表面边界条件的形式，与边界层发生联系. 表面反应动力学比气相反应动力学更为复杂. 这里我们只从流体力学应用的观点，进行简单的论述.

考虑以下表面反应



$$A + 壁 \underset{k_w^-}{\overset{k_w^+}{\rightleftharpoons}} B + 壁 \tag{5.5.1}$$

式中，k_w^+ 和 k_w^- 分别为表面反应的正向和逆向速率常数，气体成分 A 的单位时间单位面积生成率 $\dot{\omega}_A$ 可表示为

$$\dot{\omega}_{Aw} = -k_w^+(\rho_A)_w^{n_A} + k_w^-(\rho_B)_w^{n_B} \tag{5.5.2}$$

式中，ρ_i 为气体组元($i=A,B$)的质量密度，n_A 和 n_B 分别为壁面正向反应和逆向反应的反应级数. 对于平衡反应，$\dot{\omega}_{Aw}=0$，得以下关系式

$$k_w^-/k_w^+ = (\rho_A^*)^{n_A}/(\rho_B^*)^{n_B} \tag{5.5.3}$$

式中，ρ_i^* 表示 i 组元在平衡条件下的质量密度. 把上式代入方程(5.5.2)，壁面质量生成率 $\dot{\omega}_{Aw}$ 可写作

$$\dot{\omega}_{Aw} = -k_w^+\left[(\rho_A)_w^{n_A} - \frac{(\rho_A^*)^{n_A}}{(\rho_B^*)^{n_B}}(\rho_B)_w^{n_B}\right] \tag{5.5.4}$$

对于双原子气体，原子复合的表面催化反应通常认为是一级反应，若用 A 代表原子 A，B 代表分子 A_2，则方程(5.5.4)变成

$$\dot{\omega}_{Aw} = -k_w\left[(\rho_A)_w - \frac{(\rho_A^*)_w}{(\rho_{A_2}^*)_w}(\rho_{A_2})_w\right] \tag{5.5.5}$$

式中，$k_w = k_w^+$，对于氧原子和氮原子在表面的催化反应，当表面温度在 2 000 K 以下时，平衡比 $\rho_A^*/\rho_{A_2}^* \approx 0$，因此，由表面催化反应引起的单位时间单位面积的原子质

量复合率为

$$\dot{\omega}_{A\text{w}} = -k_{\text{w}}\rho_{\text{w}}Y_{A\text{w}} \tag{5.5.6}$$

式中，Y_A 为原子 A 的质量比数，$Y_A=\rho_A/\rho$.

另一方面，从方程(5.2.11)不难看出，当忽略热扩散效应时，原子向表面扩散的净质量流为

$$(J_{Ay})_{\text{w}} = -\rho_{\text{w}}\mathscr{D}_{A\text{w}}\left(\frac{\partial Y_A}{\partial y}\right)_{\text{w}} \tag{5.5.7}$$

因此根据表面质量守恒原理，在定态情形下，当壁面没有质量引射时，扩散到表面的原子净质量流应等于单位面积的原子质量复合率，由此，可得到如下关系式

$$\rho_{\text{w}}\mathscr{D}_{A\text{w}}\left(\frac{\partial Y_A}{\partial y}\right)_{\text{w}} = k_{\text{w}}Y_{A\text{w}}\,\rho_{\text{w}} \tag{5.5.8}$$

上式可以作为扩散方程在双原子气体情况下的壁面边界条件(见方程(5.4.25)). 显然，若表面催化反应无限快($k_{\text{w}}\to\infty$)，则因方程(5.5.8)的左边是有限值，所以 $Y_{A\text{w}}=0$，原子在壁面完全复合. 这种极限情况，称为**完全催化壁**. 若壁面催化是无限慢($k_{\text{w}}\to 0$)，则$(\partial Y_A/\partial y)_{\text{w}}=0$，表面反应冻结，称为**非催化壁**. 介于两者之间的称为**任意催化壁**.

在一些文献中，度量表面反应程度，不采用由方程(5.5.6)定义的催化反应速率常数 k_{w}，而采用所谓复合催化效率 η. 这个复合催化效率定义为单位时间单位面积在表面上复合的原子数与单位时间单位面积撞击表面的原子数之比. 它与催化速率常数 k_{w} 之间有以下关系[6]

$$k_{\text{w}} = \eta\sqrt{\hat{R}\,T/(2\pi M_A)}$$

表 5.4 列出了一些表面材料的 k_{w} 测量值或半经验数据. 壁面催化效应对冻结边界层来说是一个十分重要的因素. 因为，在冻结边界层中所释放的复合能完全取决于壁面浓度，即壁面的催化特性. 从表 5.4 中可以看到，某些材料的催化速率常数是足够小的. 选择低催化效率的壁面材料，可以大大降低对壁面的传热量.

上述壁面催化反应，壁面材料本身不参加反应而是作为气相反应的催化剂. 另一种壁面反应，表面物质可以直接参加反应，例如表面材料的氧化等，属表面烧蚀专题，见第 7 章.

表 5.4 表面催化速率常数 k_{w}[7]

表面材料	原子组元	k_{w}(cm/s)	表面温度(K)
铜	氮	1 000	350
		2 000	500±150

续表

表面材料	原子组元	k_w(cm/s)	表面温度(K)
	氧	2 200	350
	空气	380±200	350
氧化铜	氮	400～1 400	350
	氧	250～2 600	350
镍	氮	400	350
		2 200	500±150
	空气	1 700	400±100
		300±100	350
	氧	360	350
氧化镍	氧	20～800	350
银	氮	2 400	350
	氧	3 100	350
	空气	1 000～2 600	350
氧化银	氮	<130	350
	氧	1 600～2 200	350
金	氮	1 200	500±150
	氧	70～3 100	350
	空气	1 700	400±100
		360±90	350
铂	氮	1 300	350
		2 200	500±150
	氧	1 300	350
	空气	1 700	400±100
氧化铂	氧	10～90	350
钨	氮	26	350
一氧化硅	氮	<10	350
	氧	<1	350
	空气	1～13	350

续表

表面材料	原子组元	k_w(cm/s)	表面温度(K)
二氧化硅	氮	<1	500±150
	空气	<1	400±100
特弗龙	氮	<10	350
	空气	<10	350

5.5.2 表面无量纲参数

最后，从工程观点来看，我们主要对在固体表面上气体中的剪应力、传热和传质的数据感兴趣. 为了便于计算应用，通常采用一些无量纲参数.

1. 表面剪切参数

对于牛顿流体，剪应力正比于速度梯度，在壁面处，它为

$$\tau_w = \mu_w \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_w \tag{5.5.9}$$

式中，τ_w 为表面摩擦阻力.

局部摩阻系数 C_f 定义为

$$C_f = \tau_w / \frac{1}{2}\rho_e u_e^2 \tag{5.5.10}$$

2. 表面传热系数

在壁面处，垂直于表面气流传给壁面的热流($-q_w$)可以用方程(5.2.16)给出

$$-q_w = \left(\lambda_f \frac{\partial T}{\partial y}\right)_w - \left(\sum_i h_i J_{iy}\right)_w \tag{5.5.11}$$

对于等扩散系数或二组元的气体混合物，表面热流取以下形式(见方程(5.2.18)和(5.2.22))

$$-q_w = \left(\lambda_f \frac{\partial T}{\partial y}\right)_w + \left(\rho \mathscr{D}_i \sum_i h_i \frac{\partial Y_i}{\partial y} + \sum_i h_i \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial y}\right)_w \tag{5.5.12a}$$

或

$$-q_w = \left(\frac{\mu}{Pr_f} \frac{\partial h}{\partial y}\right)_w + \left\{\frac{\mu}{Pr_f}\left[(Le_f - 1)\sum_i h_i \frac{\partial Y_i}{\partial y} + Le^T \sum_i \frac{h_i}{T} \frac{\partial T}{\partial y}\right]\right\}_w \tag{5.5.12b}$$

如同在低速流中一样，可以用对流项进行归一化，给出无量纲局部传热系数 St(参见式(1.4.3))

$$St = \frac{-q_w}{\rho_e u_e (h_{se} - h_w)} \tag{5.5.13}$$

式中，h_{se}是边界层外缘处的总焓，有时也可用恢复焓来定义. 当温度足够高时，真实气体效应显得重要起来，用焓差比用温度差更能反映能量变化的特征. St 称为局部斯坦顿(Stanton)数.

另外，我们也可用热传导项对表面热流归一化，得到局部努赛尔(Nusselt)数

$$Nu = \frac{-q_w x c_{pfw}}{\lambda_{fw}(h_{se} - h_w)} = St \cdot Re_w \cdot Pr_{fw}\left(\frac{\rho_e}{\rho_w}\right) \tag{5.5.14}$$

式中

$$Re_w = \rho_w u_e x / \mu_w$$

为局部雷诺数.

根据定义(5.5.14)，表面热流由几个无量纲参数可表示为

$$-q_w = \frac{Nu}{Pr_{fw}\sqrt{Re_w}}\sqrt{\frac{\rho_w u_e \mu_w}{x}}(h_{se} - h_w) \tag{5.5.15}$$

3. 表面传质参数

设壁面上扩散流正比于边界层外缘与壁面之间的浓度差，则可定义一个无量纲传质系数 C_{Mi}

$$C_{Mi} = \frac{-(J_{iy})_w}{\rho_e u_e (Y_{ie} - Y_{iw})} \tag{5.5.16}$$

不难看出，对于等扩散系数或二组元混合物，当不考虑热扩散、气体中不存在化学反应以及假设 $Pr_f = Le_f = 1$ 时，描述总焓变化的能量方程(5.4.21b)与描述浓度变化的扩散方程(5.4.17b)是相似的. 于是可得

$$C_{Mi} = St \tag{5.5.17}$$

这个关系称为路易斯(Lewis)关系.

第6章　离解气体层流边界层解法

6.1 引　　言

在高速飞行器绕流问题中，边界层方法的应用极为广泛. 纵览多年来的研究成果，出现了多种卓有成效的求解方法，其中，荦荦可举的有：相似解法，通过相似变换把偏微分方程换成常微分方程. 此法始于布劳修斯(Blasius)对不可压缩流的平板解. 后来被推广到可压缩流. 算例有离解空气的驻点传热，具体包括冻结流、平衡流和非平衡流. 在驻点处，边界层方程有精确相似解，然而，在非驻点区，精确相似解一般是不可能的，即使对于平板和锥体，也只有当原子或离子的复合速率特别快或非常慢，即对应于边界层是"平衡流"或"冻结流"的极限情形时，这个简化才有可能. 非相似边界层有多种解法. 这里阐述的几种非相似边界层解法有：局部相似解方法，应用极广的有限差分法以及一些近似解法，如积分关系法、积分-矩阵法.

6.2 边界层方程的相似变换

6.2.1 相似坐标

用 ξ 和 η 作为边界层的相似坐标，其定义为

$$\xi=\int_0^x(\rho\mu)_{re}u_e r^{2j}\mathrm{d}x,\qquad \eta=\frac{u_e r^j}{\sqrt{2\xi}}\int_0^y\rho\mathrm{d}y \tag{6.2.1}$$

式中，下标 re 为参考条件，可取边界层外缘值，re=e，也可用壁面值，re=w. u_e 为边界层外缘速度. x,y 与 ξ,η 坐标的变换关系为

$$\frac{\partial}{\partial x}=(\rho\mu)_{re}u_e r^{2j}\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{\partial\eta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\eta}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}=\frac{\rho\mu_e r^j}{\sqrt{2\xi}}\frac{\partial}{\partial\eta}$$

从二维连续方程(见第 5 章边界层方程)，引进流函数

$$\rho u r^j=\frac{\partial\psi}{\partial y},\qquad \rho v r^j=-\frac{\partial\psi}{\partial x} \tag{6.2.2}$$

并设

$$\psi=\sqrt{2\xi}f(\xi,\eta) \tag{6.2.3}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial x}=\frac{(\rho\mu)_{re}u_e r^{2j}}{\sqrt{2\xi}}f+(\rho\mu)_{re}u_e r^{2j}\sqrt{2\xi}\frac{\partial f}{\partial\xi}+\sqrt{2\xi}\frac{\partial\eta}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial\eta}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial y}=\frac{\rho u_e r^j}{\sqrt{2\xi}}\frac{\partial}{\partial\eta}(\sqrt{2\xi}f)=\rho u_e r^j\frac{\partial f}{\partial\eta}$$

于是有

$$u=u_e\frac{\partial f}{\partial\eta} \tag{6.2.4a}$$

$$\rho v r^j=-(\rho\mu)_{re}u_e r^{2j}\left(\frac{1}{\sqrt{2\xi}}f+\sqrt{2\xi}\frac{\partial f}{\partial\xi}\right)-\sqrt{2\xi}\frac{\partial\eta}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial\eta} \tag{6.2.4b}$$

$$\rho u\frac{\partial u}{\partial x}+\rho v\frac{\partial u}{\partial y}=\rho u_e^3(\rho\mu)_{re}r^{2j}\left[\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial^2 f}{\partial\xi\partial\eta}+\frac{\mathrm{d}u_e}{u_e\mathrm{d}x}\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\right)^2-\left(\frac{f}{2\xi}+\frac{\partial f}{\partial\xi}\right)\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right] \tag{6.2.5}$$

6.2.2　用 ξ,η 坐标表示的边界层方程

对于离解空气，由于氧和氮的输运特性基本相同，因此空气原子 O、N 和空气分子 O_2、N_2 以及 NO 组成二元混合物并采用等扩散系数的假定来处理. 现在根据坐标转换公式(6.2.1)～(6.2.5)，将第 5 章的边界层方程改用 ξ,η 表示，并注意 $-\mathrm{d}p/\mathrm{d}x=\rho_e u_e\mathrm{d}u_e/\mathrm{d}x$.

1. 动量方程

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left(l\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right)+f\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}+\beta\left[\frac{\rho_e}{\rho}-\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\right)^2\right]=2\xi\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial^2 f}{\partial\xi\partial\eta}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right) \tag{6.2.6}$$

2. 扩散方程

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left[\frac{l}{Pr_f}\left(Le_f\frac{\partial Y_i}{\partial\eta}+\frac{Le^T}{T}\frac{\partial T}{\partial\eta}\right)\right]+f\frac{\partial Y_i}{\partial\eta}+\frac{2\xi\dot{\omega}_i}{\rho u_e(\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}x)}=2\xi\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial Y_i}{\partial\xi}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial Y_i}{\partial\eta}\right) \tag{6.2.7}$$

式中

$$l=\frac{\rho\mu}{(\rho\mu)_{re}},\quad \beta=\frac{2\xi}{u_e}\frac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}\xi}=2\frac{\mathrm{d}\ln u_e}{\mathrm{d}\ln\xi},\quad \rho u_e^2(\rho\mu)_{re}r^{2j}=\rho u_e\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x} \tag{6.2.8}$$

3. 能量方程

(1) 用温度 T 表示的能量方程

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{l}{Pr_f}c_{pf}\frac{\partial T}{\partial\eta}\right)+c_{pf}f\frac{\partial T}{\partial\eta}-\frac{2\xi\sum_i\dot{\omega}_i h_i}{\rho u_e(\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}x)}+lu_e^2\left(\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right)^2\\&+\frac{l}{Pr_f}\sum_i c_{pi}\left(Le_f\frac{\partial Y_i}{\partial\eta}+\frac{Le^T}{T}\frac{\partial T}{\partial\eta}\right)\frac{\partial T}{\partial\eta}+\beta u_e^2\frac{\rho_e}{\rho}\frac{\partial f}{\partial\eta}\\&=2\xi c_{pf}\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial T}{\partial\xi}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial T}{\partial\eta}\right)\end{aligned} \tag{6.2.9a}$$

(2) 用总焓 h_s 表示的能量方程

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{l}{Pr_f}\frac{\partial h_s}{\partial\eta}\right)+f\frac{\partial h_s}{\partial\eta}+u_e^2\frac{\partial}{\partial\eta}\left[l\left(1-\frac{1}{Pr_f}\right)\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right]\\&+\frac{\partial}{\partial\eta}\left\{\frac{l}{Pr_f}\sum_i h_i\left[(Le_f-1)\frac{\partial Y_i}{\partial\eta}+\frac{Le_i^T}{T}\frac{\partial T}{\partial\eta}\right]\right\}\\&=2\xi\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial h_s}{\partial\xi}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial h_s}{\partial\eta}\right)\end{aligned} \tag{6.2.9b}$$

式中，总焓 $h_s=h+\frac{1}{2}u^2$，静焓 $h=\sum_i Y_i h_i$，$h_i=\int_0^T c_{pi}\mathrm{d}T+h_i^0$.

(3) 用焓表示的能量方程

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{l}{Pr_f}\frac{\partial h}{\partial\eta}\right)+f\frac{\partial h}{\partial\eta}+lu_e^2\left(\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right)^2-\beta u_e^2\frac{\rho_e}{\rho}\frac{\partial f}{\partial\eta}\\&+\frac{\partial}{\partial\eta}\left\{\frac{l}{Pr_f}\sum_i h_i\left[(Le_f-1)\frac{\partial Y_i}{\partial\eta}+\frac{Le_i^T}{T}\frac{\partial T}{\partial\eta}\right]\right\}\\&=2\xi\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial h}{\partial\xi}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial h}{\partial\eta}\right)\end{aligned} \tag{6.2.10a}$$

(4) 用冻结总焓表示的能量方程

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{l}{Pr_{\mathrm{f}}}\frac{\partial h_{\mathrm{sf}}}{\partial\eta}\right)+f\frac{\partial h_{\mathrm{sf}}}{\partial\eta}-2\xi\frac{\sum\limits_i\dot{\omega}_i h_i^0}{\rho u_{\mathrm{e}}(\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}x)}+u_{\mathrm{e}}^2\frac{\partial}{\partial\eta}\left[l\left(1-\frac{1}{Pr_{\mathrm{f}}}\right)\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right]$$
$$+\frac{\partial}{\partial\eta}\left\{\frac{l}{Pr_{\mathrm{f}}}\sum_i h_{i\mathrm{f}}\left[(Le_{\mathrm{f}}-1)\frac{\partial Y_i}{\partial\eta}+\frac{Le_i^T}{T}\frac{\partial T}{\partial\eta}\right]\right\}$$
$$=2\xi\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial h_{\mathrm{sf}}}{\partial\xi}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial h_{\mathrm{sf}}}{\partial\eta}\right)\tag{6.2.10b}$$

式中,冻结总焓 h_{sf}的定义见式(6.3.20).

4. 边界条件

对于壁面无质量引射的情况下,边界条件有

在壁面处($\eta=0$):

$$\frac{\partial f}{\partial\eta}(\xi,0)=0,\qquad f(\xi,0)=0$$
$$Y_i(\xi,0)=Y_{i\mathrm{w}}(\xi),\ T(\xi,0)=T_{\mathrm{w}}(\xi)\tag{6.2.11a}$$

在边界层外缘处($\eta\to\infty$):

$$\frac{\partial f}{\partial\eta}(\xi,\infty)\to 1,$$
$$Y_i(\xi,\infty)=Y_{i\mathrm{e}},\qquad T(\xi,\infty)=T_{\mathrm{e}}(\xi)\tag{6.2.11b}$$

如果上述方程组存在相似解,必须要求未知量 f,Y_i,T 和 h_{s} 以及各方程中有关参量 $l,Le_{\mathrm{f}},u_{\mathrm{e}}$ 和 ρ_{e}/ρ 等只是 η 的函数,与 ξ 无关. 这样的条件在驻点处、沿平板或沿锥面流动会得到满足. 在后面的算例中可以看到.

5. 表面热流表达式

用相似坐标 ξ 和 η 表示表面热流,从方程(6.2.1)和第 5 章的表面热流公式(见第 5.5 节),用 T 或 θ 表示的形式为

$$-q_{\mathrm{w}}=\frac{c_{p\mathrm{fw}}T_{\mathrm{e}}r^j u_{\mathrm{e}}(\rho\mu)_{\mathrm{w}}}{Pr_{\mathrm{fw}}\sqrt{2\xi}}\left[\frac{\partial\theta}{\partial\eta}+\sum_i\frac{h_i}{c_{p\mathrm{fw}}T_{\mathrm{e}}}\left(Le_{\mathrm{f}}Y_{i\mathrm{e}}\frac{\partial S_i}{\partial\eta}+\frac{Le_i^T}{\theta}\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)\right]_{\eta=0}\tag{6.2.12a}$$

而用 g 表示的形式(指热传导项)为

$$-q_{\mathrm{w}}=\frac{h_{\mathrm{se}}}{Pr_{\mathrm{fw}}}\frac{r^j u_{\mathrm{e}}(\rho\mu)_{\mathrm{w}}}{\sqrt{2\xi}}\left\{\frac{\partial g}{\partial\eta}+\sum_i\frac{h_i}{h_{\mathrm{se}}}\left[(Le_{\mathrm{f}}-1)Y_{i\mathrm{e}}\frac{\partial S_i}{\partial\eta}+\frac{Le_i^T}{\theta}\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right]\right\}_{\eta=0}\tag{6.2.12b}$$

式中

$$S_i=Y_i/Y_{i\mathrm{e}},\theta=T/T_{\mathrm{e}},\ g=h_{\mathrm{s}}/h_{\mathrm{se}}\tag{6.2.13}$$

在边界层传热问题中,常常用传热因子 $Nu/\sqrt{Re_{\mathrm{w}}}$表示,因此

$$\frac{Nu}{\sqrt{Re_{\mathrm{w}}}}=\frac{r^{j}\sqrt{(\rho\mu)_{\mathrm{w}}u_{\mathrm{e}}x}}{\sqrt{2\xi}}\frac{c_{pf}T_{\mathrm{e}}}{h_{\mathrm{se}}-h_{\mathrm{w}}}\left[\frac{\partial\theta}{\partial\eta}+\sum_{i}\frac{h_{i}}{c_{pf}T_{\mathrm{e}}}\left(Le_{\mathrm{f}}Y_{i\mathrm{e}}\frac{\partial S_{i}}{\partial\eta}+\frac{Le_{i}^{T}}{\theta}\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)\right] \tag{6.2.14a}$$

或

$$\frac{Nu}{\sqrt{Re_{\mathrm{w}}}}=\frac{r^{j}\sqrt{(\rho\mu)_{\mathrm{w}}u_{\mathrm{e}}x}}{\sqrt{2\xi}}\frac{1}{1-g_{\mathrm{w}}}\left\{\frac{\partial g}{\partial\eta}+\sum_{i}\frac{h_{i}}{h_{\mathrm{se}}}\left[(Le_{\mathrm{f}}-1)Y_{i\mathrm{e}}\frac{\partial S_{i}}{\partial\eta}+\frac{Le_{i}^{T}}{\theta}\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right]\right\} \tag{6.2.14b}$$

6.2.3 离解空气的二元模型

在离解空气非平衡边界层中，一般情形下包含 O_2，O，N_2，N，NO，NO^+ 和 e^- 等一些主要组元，并需要考虑相应的化学反应. 我们现在只考虑氧和氮的离解—复合反应. 由于氧和氮的特性几乎相当，因此，进一步可以假设离解空气是一种由具有氧和氮的平均特性的“空气分子 A_2”和“空气原子 A”所组成的二组元气体. 这就是所谓离解空气的二元模型. “空气原子”的离解能 h_A^0 可取做外缘流动中的平均值

$$h_A^0=\frac{\sum\limits_{i=\mathrm{O,N}}Y_{i\mathrm{e}}h_i^0}{\sum\limits_{i=\mathrm{O,N}}Y_{i\mathrm{e}}} \tag{6.2.15}$$

这样，利用下列二元关系式

$$\sum_i Y_i=Y_A+Y_{A_2}=1,\qquad \sum_i\dot{\omega}_i=\dot{\omega}_A+\dot{\omega}_{A_2}=0$$
$$Le_A^T=-Le_{A_2}^T,\qquad M_{A_2}\simeq 2M_A \tag{6.2.16}$$

状态方程为

$$p=(1+Y_A)\rho\hat{R}T/(2M_A) \tag{6.2.17}$$

二元模型的边界层方程仍然用方程(6.2.6)，(6.2.7)和(6.2.9)，其间动量方程(6.2.6)中的

$$\frac{\rho_{\mathrm{e}}}{\rho}\quad 改用\quad \frac{1+Y_A}{1+Y_{A\mathrm{e}}}\cdot\frac{T}{T_{\mathrm{e}}} \tag{6.2.18}$$

扩散方程(6.2.7)中的

$$Y_i\to Y_A\quad 改用\quad \dot{\omega}_i\to\dot{\omega}_A \tag{6.2.19}$$

用温度 T 表示的能量方程(6.2.9)改动较多，重现如下：

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{l}{Pr_{\mathrm{f}}}c_{pf}\frac{\partial T}{\partial\eta}\right)+c_{pf}\frac{\partial T}{\partial\eta}-\frac{2\xi\dot{\omega}_A(h_A-h_{A_2})}{\rho u_{\mathrm{e}}(\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}x)}+lu_{\mathrm{e}}^2\left(\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right)^2$$

$$+(c_{pA}-c_{pA_2})\frac{l}{Pr_f}\left(Le_f\frac{\partial Y_A}{\partial\eta}+\frac{Le_A^T}{T}\frac{\partial T}{\partial\eta}\right)\frac{\partial T}{\partial\eta}-\beta u_e^2\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\right)\left(\frac{1+Y_A}{1+Y_{Ae}}\right)\frac{T}{T_e}$$

$$=2\xi c_{pf}\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial T}{\partial\xi}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial T}{\partial\eta}\right) \tag{6.2.20}$$

为了求解这些方程，事先必须知道二组元混合物的热力学特性、输运特性和化学生成率. 下面介绍这些特性的表达式，可参阅第 3.3 节和文献[3]、[4]及有关附录.

1. 热力学特性

原子和双原子分子的单位质量定压比热分别为

$$c_{pA}=\frac{5}{2}\frac{\hat{R}}{M_A} \tag{6.2.21}$$

$$c_{pA_2}\approx\frac{\hat{R}}{2M_A}\left(\frac{7}{2}+\mathrm{e}^{-\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}\right) \tag{6.2.22}$$

因此，二组元混合气体的冻结定压比热为

$$c_{pf}=\sum_i c_{pi}Y_i=c_{pA}\left[Y_A+(1-Y_A)\left(\frac{7}{10}+\frac{1}{5}\mathrm{e}^{-\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}\right)\right] \tag{6.2.23}$$

原子和双原子分子的单位质量焓分别是

$$h_A=c_{pA}T+h_A^0 \tag{6.2.24}$$

$$h_{A_2}=h_A\left[\frac{7}{10}+\frac{h\nu/(kT)}{5(\mathrm{e}^{h\nu/(kT)}-1)}\right] \tag{6.2.25}$$

2. 输运特性

由于氧和氮的输运特性基本相同，而且在 1 000 K 以上，$\mu_{A_2}\doteq 0.82\mu_A$，因此，离解氮的黏性系数可从混合规则 $\mu=\sum_i\mu_iX_i$（X_i 为摩尔比数）近似给出

$$\mu_{A-A_2}=\frac{1+1.44Y_A}{1+Y_A}\mu_{A_2} \tag{6.2.26}$$

$$\mu_{A_2}=2.14\times10^{-6}T^{3/4}\quad[\mathrm{g/(cm\cdot s)}] \tag{6.2.27}$$

而氮原子与氮分子之间的扩散系数可近似写作

$$\mathscr{D}_{A-A_2}=\frac{1.35\times10^{-5}T^{3/4}}{p\ \ (\mathrm{atm})}\quad(\mathrm{cm^2/s}) \tag{6.2.28}$$

同样，由于 $\lambda_{A_2}\doteq 0.72\lambda_A$，因此从混合规则 $\lambda_f=\sum_i X_i\lambda_i$ 离解氮的冻结热传导系数可近似表达为

$$(\lambda_f)_{A-A_2}=\frac{1+1.78Y_A}{1+Y_A}\lambda_{fA_2} \tag{6.2.29}$$

$$\lambda_{fA_2}=10^{-6}T^{3/4}\quad[\mathrm{cal/(cm\cdot K\cdot s)}] \tag{6.2.30}$$

μ 和 λ 较精确的混合法则见式(1.3.39).

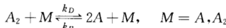
3. 乘积 $\rho\mu$

根据方程(6.2.17)和(6.2.26),乘积 $\rho\mu$ 可写为

$$l=\frac{\rho\mu}{(\rho\mu)_{re}}=\frac{[1+(Y_A)_{re}]^2(1+1.44Y_A)}{(1+Y_A)^2[1+1.44(Y_A)_{re}]}\left(\frac{T_{re}}{T}\right)^{1/4} \tag{6.2.31}$$

4. 复合反应速率 $\dot{\omega}_A$

关于双原子气体的离解-复合反应,其化学反应式为



$$A_2+M\underset{k_R}{\overset{k_D}{\rightleftharpoons}}2A+M,\quad M=A,A_2$$

其中,k_D 和 k_R 分别为离解速率常数和复合速率常数. 原子净复合率(参见式(3.5.39))为

$$\frac{d\alpha_A}{dt}=2k_D\alpha_{A_2}-2k_R\alpha_A^2=-2k_R(\alpha_A^2-K_\alpha\alpha_{A_2}) \tag{6.2.32a}$$

式中,α_i 为 i 组元的摩尔密度,它与质量浓度 Y_i 之间的关系为 $\alpha_i=\rho_i/M_i=(\rho/M_i)Y_i$ 因此,

$$\alpha_A=\frac{\rho}{M_A}Y_A,\qquad \alpha_{A_2}=\frac{\rho}{2M_A}(1-Y_A)$$

$$K_\alpha=\frac{k_D}{k_R}=\frac{\alpha_A^{*2}}{\alpha_{A_2}^*}=2\frac{\rho}{M_A}\cdot\frac{Y_A^{*2}}{1-Y_A^*}$$

其中,Y_A^*,$Y_{A_2}^*$ 表示在平衡条件下 $\left(\frac{d\alpha_A}{dt}=0\right)$ 的质量浓度. 这样,式(6.2.32a)可改写成

$$\frac{dY_A}{dt}=\frac{M_A}{\rho}\left\{-2k_R\left(\frac{\rho}{M_A}\right)^2\left[Y_A^2-\frac{Y_A^{*2}}{1-Y_A^*}(1-Y_A)\right]\right\}$$

$$=-2k_R\left[\frac{p}{\hat{R}T}\right]\left(\frac{Y_A^2}{1+Y_A}-\frac{Y_A^{*2}}{1-Y_A^*}\cdot\frac{1-Y_A}{1+Y_A}\right)$$

现在可以直接给出扩散方程(6.2.19)和能量方程(6.2.20)中的化学生成项:

$$\frac{2\xi\dot{\omega}_i}{\rho u_e(d\xi/dx)}=-\frac{\zeta}{\theta}\left(\frac{Y_A^2}{1+Y_A}-\frac{Y_A^{*2}}{1-Y_A^*}\cdot\frac{1-Y_A}{1+Y_A}\right) \tag{6.2.32b}$$

$$\zeta=\frac{4\xi k_R}{u_e^2r^{2j}(\rho\mu)_{re}}\left[\frac{p}{\hat{R}T_e}\right] \tag{6.2.33}$$

其中,ζ 为流动时间对反应时间之比,称为气相反应的达姆柯勒数. $\zeta\ll1$ 表示气相反应近似冻结,$\zeta\gg1$ 时表示气相反应接近平衡.

5. 壁面催化条件

原子浓度在壁面上的边界条件，受到壁面催化的影响. 根据方程(5.5.8)，现在可写为

$$\left(\frac{\partial Y_A}{\partial \eta}\right)_{\mathrm{w}} = \zeta_{\mathrm{w}} Y_{A\mathrm{w}} \tag{6.2.34}$$

式中

$$\zeta_{\mathrm{w}} = \rho_{\mathrm{w}} k_{\mathrm{w}} Sc_{\mathrm{w}} \frac{(\rho\mu)_{\mathrm{re}}}{(\rho\mu)_{\mathrm{w}}} \frac{\sqrt{2\xi}}{r^j u_{\mathrm{e}} (\rho\mu)_{\mathrm{re}}} = \rho_{\mathrm{w}} k_{\mathrm{w}} Sc_{\mathrm{w}} \frac{\sqrt{2\xi}}{r^j u_{\mathrm{e}} (\rho\mu)_{\mathrm{w}}} \tag{6.2.35}$$

为壁面反应速度与壁面扩散速率之比，称为壁面催化达姆柯勒数，k_{w} 为壁面催化速率常数. 当 $\zeta_{\mathrm{w}} \to 0$ 时，为**非催化壁**，$\zeta_{\mathrm{w}} \to \infty$ 时为**完全催化壁**.

6.3　离解空气驻点传热

6.3.1　驻点条件

在驻点处：

$$r = x, \quad u_{\mathrm{e}} = \left(\frac{\mathrm{d}u_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{s}} x \tag{6.3.1}$$

式中，$(\mathrm{d}u_{\mathrm{e}}/\mathrm{d}x)_{\mathrm{s}}$ 为驻点外缘速度梯度，下标 s 为驻点条件. 利用修正牛顿公式，高超声速流情况下的驻点速度梯度可以表示为

$$\left(\frac{\mathrm{d}u_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{s}} = \frac{1}{R_{\mathrm{b}}} \sqrt{\frac{2(p_{\mathrm{s}} - p_{\infty})}{\rho_{\mathrm{s}}}} \tag{6.3.2}$$

式中，R_{b} 为头部曲率半径，p_{∞} 为来流环境压力. 将方程(6.3.1)代入方程(6.2.1)，则有

$$\xi = \frac{1}{2(j+1)} (\rho\mu)_{\mathrm{s}} \left(\frac{\mathrm{d}u_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{s}} x^{2j+2}$$

从而可以得到以下几个驻点关系式：

$$\beta = 2\frac{\mathrm{d}\ln u_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}\ln\xi} = \frac{1}{j+1} \tag{6.3.3a}$$

$$\frac{r^j u_{\mathrm{e}} (\rho\mu)_{\mathrm{s}}}{\sqrt{2\xi}} = \sqrt{(j+1)(\rho\mu)_{\mathrm{s}} \left(\frac{\mathrm{d}u_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{s}}} \tag{6.3.3b}$$

$$u_a \frac{\mathrm{d}\ln\xi}{\mathrm{d}x} = 2(j+1)\left(\frac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}x}\right)_s \tag{6.3.3c}$$

这些驻点关系表明驻点边界层方程满足相似条件. 因此,在驻点处,存在精确相似解. 边界层方程(6.2.6)、(6.2.7)和(6.2.9)的右边项都等于零,为一组常微分方程.

6.3.2 平衡边界层驻点传热

在边界层流动中,当化学反应速度比流体速度快得多时,化学反应能够将流体分子很快地调整到局部热力学平衡状态,这种边界层称为**平衡边界层**. 对于这个问题,两个变量 f 和 h 就能确定整个流场,组元浓度 Y_i 可以通过平衡常数来确定,它是状态参数压力 p 和焓 h 的函数. 而对于边界层情况,压力沿法线方向不变,它只是 h 的函数. 因此不需要扩散方程. 另外,由于温度低于10 000 K时,能量方程中的热扩散项是不重要的,可忽略不计. 从方程(6.2.6)和(6.2.10),可得驻点平衡边界层的控制方程为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(l\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}\right) + f\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2} + \beta\left[\frac{\rho_e}{\rho} - \left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right)^2\right] = 0 \tag{6.3.4}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(\frac{l}{Pr_f}\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\eta}\right) + f\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\eta} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[\frac{l}{Pr_f}\sum_i \frac{Y_{is}h_i}{h_s}(Le_f - 1)\frac{\mathrm{d}S_i}{\mathrm{d}\eta}\right] = 0 \tag{6.3.5a}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[\frac{l}{Pr_f}(1+d)\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\eta}\right] + f\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\eta} = 0 \tag{6.3.5b}$$

式中

$$d = \sum_i \frac{Y_{is}h_i}{h_s}(Le_f - 1)\left(\frac{\partial S_i}{\partial g}\right)_p = (Le_f - 1)\sum_i h_i\left(\frac{\partial Y_i}{\partial h_s}\right)_p$$

式中下标 p 是指压力保持常值的情况下进行微分的. 其边界条件如下

$$\left.\begin{aligned} &\eta = 0\ \text{处}, \quad f(0) = 0, \quad f'(0) = 0\ \text{和}\ g(0) = g_w \\ &\eta \to \infty\ \text{时}, \quad f(\infty) = 1, \quad g(\infty) = 1 \end{aligned}\right\} \tag{6.3.6}$$

在求解上述方程时,必须事先知道作为局部压力、温度和浓度的函数的空气热力学特性和输运特性. 文献[1]的作者对这组方程进行计算时,平衡空气的黏性系数采用萨瑟兰(Sutherland)公式,即

$$\mu = 1.4595 \times 10^{-5}\frac{T^{\frac{3}{2}}}{T + 113.0} \quad [\mathrm{g/(cm \cdot s)}] \tag{6.3.7}$$

从第 5 章表 5.2 中可以看出,在 9 000 K 以下,平衡空气的 Pr_f 和 Le_f 数值随温度变化不大. 前者几乎等于常数 0.71,后者的变化范围是从 1～2,约为 1.4.

在文献[1]中，计算时取 $Pr_f=0.71$ 和 $Le_f=1.0,1.4,2.0$，并且将 ρ_s/ρ，l 和 d 根据平衡空气特性来确定，对于给定驻点外流条件，这些量表示为 g 的函数

$$l=\frac{\rho\mu}{(\rho\mu)_w}=\frac{(T_w+113)\overline{M}}{(T+113)\overline{M}_w}\left(\frac{T}{T_w}\right)^{\frac{1}{2}}=\alpha_1/\sqrt{g}-\alpha_2/g \tag{6.3.8a}$$

$$d=\beta_2 e^{-\beta_1/g} \tag{6.3.8b}$$

$$\frac{\rho_s}{\rho}=\frac{T\overline{M}_s}{T_s\overline{M}}=1-\gamma_1(1-g)-\gamma_2(1-g)^4 \tag{6.3.8c}$$

式中，常数 α,β,γ 为通过对平衡空气的计算拟合这些表达式来确定的. $\overline{M}$为离解空气的平均分子量. 对于给定飞行条件和壁面条件，ρ_s/ρ 和 l 通过驻点边界层随 g 的变化见图 6.1. 可以看出，与低温常特性的情况不同，现在 $\rho\mu$ 和 ρ 在边界层中的变化还是比较大的，但高度对这些量的影响是很小的.

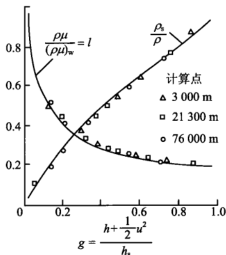


图 6.1　l 和 ρ_s/ρ 通过驻点边界层的变化

$V_\infty=6\ 000$ m/s, $T_w=300$ K[1]

文献[1]用上述方法在计算机上对轴对称驻点流进行了计算. 结果表明，当 $Le_f=1$ 时，在各种环境下，传热参数 $Nu/\sqrt{Re_w}$只与 $\rho\mu$ 通过边界层的总变化有关，给出下列关系式

$$\left(\frac{Nu}{\sqrt{Re_w}}\right)_{Le_f=1}=0.763Pr_f^{0.4}\left(\frac{\rho_s\mu_s}{\rho_w\mu_w}\right)^{0.4} \tag{6.3.9}$$

可以看出，当 $\rho_s\mu_s/(\rho_w\mu_w)=1$，也即流体特性参数为常值时，方程(6.3.9)变成与低速流的结果一样.

当 $Le_f \neq 1$ 时，Le_f 数对传热参数的影响可由下式给出

$$\frac{Nu/\sqrt{Re_w}}{(Nu/\sqrt{Re_w})_{Le_f=1}} = 1 + (Le_f^{0.52} - 1)\frac{h_D}{h_s} \tag{6.3.10}$$

式中，h_D 称为空气平均离解焓，定义如下

$$h_D = \sum_{j=O,N} Y_{is} h_i^0 \tag{6.3.11}$$

总效应可以从式(6.3.9)和(6.3.10)得出

$$Nu/\sqrt{Re_w} = 0.763 Pr_f^{0.4}[\rho_s\mu_s/(\rho_w\mu_w)]\left[1 + (Le_f^{0.52} - 1)\frac{h_D}{h_s}\right] \tag{6.3.12}$$

由此，轴对称驻点表面热流为

$$-q_{ws} = \frac{Nu}{\sqrt{Re_w}}\frac{(h_s - h_w)}{Pr_f}\sqrt{\rho_w\mu_w\left(\frac{du_e}{dx}\right)_s}$$

$$= 0.763 Pr^{-0.6}(\rho\mu)_w^{0.1}\cdot(\rho_s\mu_s)^{0.4}\left[1 + (Le_f^{0.52} - 1)\frac{h_D}{h_s}\right](h_s - h_w)\sqrt{\left(\frac{du_e}{dx}\right)_s} \tag{6.3.13}$$

这就是著名的离解空气平衡边界层费-雷德尔(Fay-Riddell)驻点热流公式.

可以看出，在确定表面热流中，外流特性比壁面特性来得重要，因为热流与外流黏性$(\mu_s)^{0.4}$成正比，而与壁面$(\mu_w)^{0.1}$成正比. 外流特性的重要性，其物理意义是由于通过边界层传递给壁面的热流大部分取决于外流特性.

我们最感兴趣的是，离解空气驻点热流的相似解结果，方程(6.3.13)与激波管实验数据符合得很好[5]（见图 6.2），另外还有大量实验也证实了这个理论结果的可靠性.

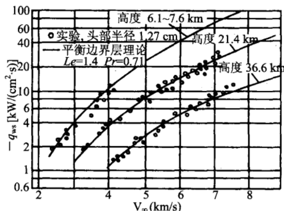


图 6.2　离解空气驻点传热理论与实验的比较[5]

有时，为了对飞行器的表面热流作出快速估计，根据对方程(6.3.13)的大量计算结果，轴对称驻点热流可以用驻点压力、驻点焓和头部半径近似给出

$$-q_{ws}=\frac{0.115}{\sqrt{R_b}}\sqrt{p_s}(h_s-h_w)\quad[\mathrm{cal/(cm^2\cdot s)}] \tag{6.3.14a}$$

式中，焓 h 的单位用 cal/g，压力 p 用 atm，头部半径 R_b 用 cm.

若将 $p_s=\rho_\infty v_\infty^2$ 和 $h_s=v_\infty^2/2$ 代入，表面热流又可用飞行条件的参数来表示，即

$$-q_{ws}=\frac{1.35\times10^3}{\sqrt{R_b}}\rho_\infty^{\frac{1}{2}}\left(\frac{v_\infty}{1\,000}\right)^3\left(1-\frac{h_w}{h_s}\right)\quad[\mathrm{cal/(cm^2\cdot s)}] \tag{6.3.14b}$$

式中，大气密度 ρ_∞ 的单位为 g/cm^3，飞行速度 v_∞ 为 m/s. 方程(6.3.14)对于工程应用来说是足够精确的.

6.3.3 冻结边界层驻点传热

在边界层中，当化学反应时间较之流动特征时间长得很多时，气流中几乎没有化学反应($\dot{\omega}_i=0$). 这种边界层流动称为冻结边界层. 在研制宇宙飞船时，设计师们希望采用能重复使用的热防护系统，这就要求再入地球大气层的最大气动加热发生在较高的高空(比如 50 km 以上)，那里流动的化学状态，几乎是冻结的.

在冻结边界层中，边界层外缘的原子全部扩散到达壁面. 如果壁面对原子复合是非催化的，则壁面上的原子浓度将降低到在壁面温度下的平衡值(对于冷壁、壁面原子浓度为零)；如果壁面是任意催化的，则壁面浓度由壁面异相催化动力学确定. 由于表面热流中的化学贡献部分，完全取决于壁面上的原子复合速率，因此，对于冻结边界层情形，壁面催化特性对传热的影响是很重要的.

1. 完全催化壁和非催化壁

对冻结边界层，采用二组元简化方程进行数值求解比较简单，此时，3 个未知函数 f，Y_A 和 T 可在 $\dot{\omega}_A=0$ 的条件下由方程(6.2.18)、(6.2.19)和(6.2.20)求解得出. 在驻点处，这些方程的右边项都等于零，变成一组常微分方程. 文献[1]中的数值计算表明，当 $Le_f=1$ 时，$\rho\mu$ 对传热因子的影响跟平衡边界层的相同(即方程(6.3.9)). 对于其他 Le_f 数，在完全催化壁情形下，Le_f 数对传热因子的影响由下式给出

$$\frac{Nu/\sqrt{Re_w}}{(Nu/\sqrt{Re_w})_{Le_f=1}}=1+(Le_f{}^{0.63}-1)\frac{h_D}{h_s} \tag{6.3.15}$$

对照平衡边界层结果(方程(6.3.10))，两者 Le_f 数的方次是不同的. 这说明，通过冻结边界层的扩散比通过平衡边界层的更重要. 当 Le_f 数与 1 相差不大时，对

于完全催化壁，冻结边界层的传热量与平衡边界层的差别很小.

与方程(6.3.13)相仿，利用方程(6.3.15)可得到离解空气冻结边界层在完全催化壁情形下的驻点热流公式

$$-q_{ws}=0.763Pr_f^{-0.6}(\rho\mu)_w^{0.1}(\rho\mu)_e^{0.4}\left[1+(Le_f^{0.63}-1)\frac{h_D}{h_s}\right](h_s-h_w)\sqrt{\left(\frac{du_e}{dx}\right)_s} \tag{6.3.16}$$

对于非催化壁面，驻点热流可在上式中将包含 Le_f 的项抹掉，即

$$-q_{ws}=0.763Pr_f^{-0.6}(\rho\mu)_w^{0.1}(\rho\mu)_e^{0.4}\left(\frac{h_s-h_D}{h_s}\right)(h_s-h_w)\sqrt{\left(\frac{du_e}{dx}\right)_s} \tag{6.3.17}$$

2. 任意催化壁面

这里我们引进一些合理的近似，在任意催化壁情况下，求冻结边界层的分析解，然后用完全催化壁的精确数值解来修正其结果. 分析解能帮助我们对一些物理因素有一个清晰的了解.

在高超声速流动中，由于 $\rho_e/\rho_w\ll 1$，动量方程(6.2.6)中的压力梯度项(β项)可以忽略不计，因此变为

$$\frac{d}{d\eta}\left(l\frac{d^2f}{d\eta^2}\right)+f\frac{d^2f}{d\eta^2}=0 \tag{6.3.18}$$

在扩散方程(6.2.7)中，令 $\dot{\omega}_i=0$，$Le_i^T=0$，即得

$$\frac{d}{d\eta}\left(\frac{l}{Sc}\frac{dS_i}{d\eta}\right)+f\frac{dS_i}{d\eta}=0 \tag{6.3.19}$$

在高温反应气体中，各组元之间冻结总焓 h_{sf} 的差别与反应热比较，可以忽略不计. 因此可以近似地认为所有 c_{pi} 都相等(含有大量惰性组元混合气体除外)，冻结总焓 h_{sf} 的定义为

$$h_{sf}=h_f+\frac{1}{2}u^2 \tag{6.3.20}$$

式中，冻结焓 $h_f=\sum_i Y_i h_{if}$，而 $h_{if}=\int_0^T c_{pi}\,dT$，由于 $h_i=\int_0^T c_{pi}\,dT+h_i^0$，所以冻结总焓与总焓的差异为

$$h_{sf}=h_s-\sum_i Y_i h_i^0 \tag{6.3.21}$$

注意到：$\sum_i\frac{\partial Y_i}{\partial y}=0$，$\dot{\omega}_i=0$，因此，冻结总焓方程(6.2.10b)在驻点处可以简化成

$$\frac{d}{d\eta}\left(\frac{l}{Pr_f}\frac{dg_f}{d\eta}\right)+f\frac{dg_f}{d\eta}=0 \tag{6.3.22}$$

式中

$$g_{\mathrm{f}}=\frac{h_{\mathrm{sf}}}{(h_{\mathrm{sf}})_{\mathrm{e}}}=\frac{h_{\mathrm{f}}+\frac{1}{2}u^2}{\left(h_{\mathrm{f}}+\frac{1}{2}u^2\right)_{\mathrm{e}}}$$

这些方程的边界条件为

$$\begin{aligned}&\eta=0:\ f'(0)=f(0)=0,\ S_i(0)=S_{i\mathrm{w}},g_{\mathrm{f}}(0)=g_{\mathrm{fw}}\\&\eta\to\infty:\ f'(\infty)=1,\ S_i(\infty)=1,g_{\mathrm{f}}(\infty)=1\end{aligned}\tag{6.3.23}$$

现在我们看到，方程(6.3.18)、(6.3.19)以及(6.3.22)除系数 Sc 和 Pr_{f} 外，形式完全一致，我们可用下面方程统一表示

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(\frac{l}{Z}\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}\eta}\right)+f\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}\eta}=0\tag{6.3.24}$$

式中

$$Z=1,\qquad \beta=\beta(\eta,1)=\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\eta}=\frac{u}{u_{\mathrm{e}}}\tag{6.3.25a}$$

$$Z=Sc,\qquad \beta=\beta(\eta,Sc)=\frac{S_i(\eta)-S_i(0)}{1-S_i(0)}\tag{6.3.25b}$$

$$Z=Pr_{\mathrm{f}},\qquad \beta=\beta(\eta,Pr_{\mathrm{f}})=\frac{g_{\mathrm{f}}(\eta)-g_{\mathrm{f}}(0)}{1-g_{\mathrm{f}}(0)}\tag{6.3.25c}$$

对应边界条件为

$$f(0)=0,\quad \beta(0)=0,\quad \beta(\infty)=1\tag{6.3.26}$$

利用这些边界条件对方程(6.3.24)直接积分给出

$$\beta(\eta,Z)=\beta'(0,Z)\left(\frac{l}{Z}\right)_{\mathrm{w}}\int_0^{\eta}\frac{Z}{l}\exp\left(-\int_0^{\eta}\frac{Z}{l}f\,\mathrm{d}\eta\right)\mathrm{d}\eta\tag{6.3.27}$$

式中

$$\beta'(0,Z)=\left(\frac{Z}{l}\right)_{\mathrm{w}}\Big/\int_0^{\infty}\frac{Z}{l}\exp\left(-\int_0^{\eta}\frac{Z}{l}f\,\mathrm{d}\eta\right)\mathrm{d}\eta\tag{6.3.28}$$

于是，在壁面处速度梯度、浓度梯度和冻结总焓梯度分别为

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right)_{\mathrm{w}}=f''(0)=\beta'(0,1)\tag{6.3.29a}$$

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial\eta}\right)_{\mathrm{w}}=S'_i(0)=\beta'(0,Sc)(1-S_i(0))\tag{6.3.29b}$$

$$\left(\frac{\partial g_{\mathrm{f}}}{\partial\eta}\right)_{\mathrm{w}}=g'_{\mathrm{f}}(0)=\beta'(0,Pr_{\mathrm{f}})(1-g_{\mathrm{f}}(0))\tag{6.3.29c}$$

这里我们看到：Le_{f} 数、Pr_{f} 数($Pr_{\mathrm{f}}/Le_{\mathrm{f}}=Sc$)和 $\rho\mu$ 对壁面梯度的影响全部包含

在函数$\beta'(0,Z)$中. 当 $Z=$常数和 $l=1$ 时,上述一些方程与低速平板绕流的相一致. 只要我们利用适当的坐标变换找到它们与低速流的相应关系,就可直接利用低速流的已有结果. 为此,假定 $l=\bar{l}=$常数以及 $Z=\bar{Z}=$常数,并作如下变换

$$\eta=\sqrt{2\bar{l}}\,\bar{\eta},\quad f(\eta)=\sqrt{\frac{\bar{l}}{2}}\bar{f}(\bar{\eta}),\quad \beta(\eta)=\bar{\beta}(\bar{\eta}) \tag{6.3.30}$$

由此动量方程(速度边界层)的解 $\bar{f}'(\bar{\eta})$,就是低速平板流中的布劳修斯解,对应浓度边界层和冻结总焓边界层的解 $\bar{\beta}(\bar{\eta},\bar{Z})$就是波尔豪森(Pohlhausen)解. 一些$\bar{\beta}(\bar{\eta},\bar{Z})$和 $\bar{\beta}'(0,\bar{Z})$值列在表 6.1 和表 6.2[6]中. 现在只要把表中 $\bar{\eta}$ 换成 η 就可应用到现时高超声速流动情况. $\beta'(0,Z)$与 $\bar{\beta}'(0,\bar{Z})$之间的关系显然可由方程(6.3.28)和(6.3.30)给出

$$\beta'(0,Z)=\frac{1}{l_{\mathrm{w}}}\sqrt{\frac{\bar{l}}{2}}\bar{\beta}'(0,\bar{Z}) \tag{6.3.31}$$

式中

$$\bar{\beta}'(0,\bar{Z})=\frac{1}{\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\bar{Z}\int_0^{\bar{\eta}}\bar{f}\mathrm{d}\bar{\eta}}\,\mathrm{d}\bar{\eta}} \tag{6.3.32}$$

根据表 6.2 的数据,$\bar{\beta}'(0,\bar{Z})$可归结成以下结果

$$\bar{\beta}'(0,\bar{Z})=0.664\,\bar{Z}^{\frac{1}{3}} \tag{6.3.33}$$

将方程(6.3.31)和(6.3.33)代入方程(6.3.29)得出

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}\right)_{\mathrm{w}}=\frac{0.47\sqrt{\bar{l}}}{l_{\mathrm{w}}} \tag{6.3.34a}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}S_i}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\mathrm{w}}=\frac{0.47Sc^{1/3}\sqrt{\bar{l}}}{l_{\mathrm{w}}}(1-S_{i\mathrm{w}}) \tag{6.3.34b}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}g_{\mathrm{f}}}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\mathrm{w}}=\frac{0.47Pr_{\mathrm{f}}^{1/3}\sqrt{\bar{l}}}{l_{\mathrm{w}}}(1-g_{\mathrm{fw}}) \tag{6.3.34c}$$

表 6.1 $\bar{\beta}(\bar{\eta},\bar{Z})$[6]

$$\begin{cases}\bar{f}''+\bar{Z}\bar{f}\bar{\beta}'=0\\(\bar{f}')''+\bar{f}(\bar{f}')'=0\end{cases}\qquad\begin{cases}\bar{\beta}(0)=0 & \bar{\beta}(\infty)=1\\\bar{f}(0)=\bar{f}'(0)=0 & \bar{f}'(\infty)=2\end{cases}$$

$\bar{\eta}=\frac{1}{\sqrt{2\bar{l}}}\eta$	$\bar{Z}=0.60$	$\bar{Z}=0.72$	$\bar{Z}=1.00$	$\bar{Z}=2.00$
0	0	0	0	0
0.2	0.110 8	0.118 2	0.132 8	0.168 8

续表

$\bar{\eta}=\frac{1}{\sqrt{2\bar{l}}}\eta$	$\bar{Z}=0.60$	$\bar{Z}=0.72$	$\bar{Z}=1.00$	$\bar{Z}=2.00$
0.4	0.221 1	0.235 9	0.264 7	0.335 5
0.6	0.330 0	0.351 7	0.393 8	0.495 0
0.8	0.435 8	0.463 6	0.516 8	0.639 9
1.0	0.536 3	0.568 9	0.629 8	0.762 3
1.2	0.629 3	0.667 4	0.729 0	0.856 7
1.4	0.712 5	0.748 6	0.811 5	0.922 1
1.6	0.784 3	0.818 9	0.876 1	0.962 4
1.8	0.843 8	0.875 0	0.923 3	0.983 9
2.0	0.891 1	0.917 6	0.955 5	0.994 0
2.2	0.926 9	0.948 2	0.975 9	0.998 1
2.4	0.952 9	0.969 0	0.987 8	0.999 4
2.6	0.970 9	0.982 3	0.994 2	0.999 9
2.8	0.982 5	0.990 4	0.997 5	1.000 0
3.0	0.990 2	0.995 1	0.999 0	
3.2	0.994 7	0.997 6	0.999 6	
3.4	0.997 2	0.998 9	0.999 9	
3.6	0.998 6	0.999 5	1.000 0	
3.8	0.999 4	0.999 8		
4.0	0.999 7	1.000 0		
4.2	0.999 9			
4.4	1.000 0			

表 6.2　$\bar{\beta}'(0,\bar{Z})$[6]

$\bar{Z}$	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	2.0
$\bar{\beta}'(0,\bar{Z})$	0.554	0.585	0.614	0.640	0.664	0.687	0.845

对于任意催化壁面，利用壁面条件(6.2.34)，以上壁面浓度梯度表达式(6.3.34b)可写作

$$\left(\frac{\mathrm{d}S_i}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\mathrm{w}}=\frac{0.47\overline{Sc}^{1/3}(\bar{l})^{1/2}}{\bar{l}_{\mathrm{w}}}\Phi \tag{6.3.35}$$

其中

$$\Phi=\frac{\zeta_{\mathrm{w}}}{\zeta_{\mathrm{w}}+\dfrac{0.47\overline{Sc}^{1/3}(\bar{l})^{1/2}}{\bar{l}_{\mathrm{w}}}} \tag{6.3.36}$$

称为壁面催化因子.

把式(6.3.35)和(6.3.34c)代入式(6.2.12b),并利用驻点关系式(6.3.3),可求得在任意催化壁情形下的驻点热流公式

$$-q_{\mathrm{ws}}=\frac{0.664}{Pr_{\mathrm{f}}{}^{2/3}}\sqrt{\bar{l}(\rho\mu)_r\left(\frac{\mathrm{d}u_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{s}}}\left[h_{\mathrm{s}}-h_{T\mathrm{w}}+(Le_{\mathrm{f}}^{2/3}\Phi-1)\sum Y_{i\mathrm{s}}h_i^0\right] \tag{6.3.37}$$

在驻点处,式(6.3.36)中的表面催化达姆柯勒数 ζ_{w} 由式(6.2.35)给出

$$\zeta_{\mathrm{ws}}=\frac{\rho_{\mathrm{w}}k_{\mathrm{w}}Sc_{\mathrm{w}}\dfrac{(\rho\mu)_r}{(\rho\mu)_{\mathrm{w}}}}{\sqrt{2(\rho\mu)_r\left(\dfrac{\mathrm{d}u_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{s}}}} \tag{6.3.38}$$

该式表明:当 $k_{\mathrm{w}}\to\infty$ 时,$\zeta_{\mathrm{ws}}\to\infty$,由式(6.3.36)可知 $\Phi\to1$,那么方程(6.3.37)相当于完全催化壁的解. 当 $k_{\mathrm{w}}\to0$ 时,$\zeta_{\mathrm{ws}}\to0$,$\Phi\to0$,方程(6.3.37)相当于非催化壁的解.

这个关系也容易转换到传热因子的表达式中去. 对于冷壁,$h_{\mathrm{s}}-h_{\mathrm{w}}\approx h_{\mathrm{s}}-h_{T\mathrm{w}}$,则有

$$\frac{N_u}{\sqrt{Re_{\mathrm{w}}}}=\frac{0.664Pr^{1/3}}{\bar{l}_{\mathrm{w}}}\sqrt{\bar{l}\,\frac{(\rho\mu)_r}{(\rho\mu)_{\mathrm{w}}}}\left[1+(Le_{\mathrm{f}}^{2/3}\Phi-1)\frac{\sum Y_{i\mathrm{s}}h_i^0}{h_{\mathrm{s}}-h_{\mathrm{w}}}\right] \tag{6.3.39}$$

文献[17]利用公式(6.3.37)所作的算例示于图 6.3,该算例设定的条件是:高度 76 km,$R_{\mathrm{b}}=50$ cm,$T_{\mathrm{w}}=700$ K,边界层外缘为无黏平衡流,取$(\rho\mu)_r=(\rho\mu)_{\mathrm{w}}$,并采用 Lees(李斯)近似,即取 $\bar{l}=1$. 该图表明壁面催化效应对冻结边界层表面热流有重要影响,选择低催化效率的壁面材料可显著降低壁面热流. 由表 5.4 可以看出,某些材料的催化速率是足够低的,例如二氧化硅(SiO_2),该材料在所考虑的表面催化温度范围内,$k_{\mathrm{w}}<1$.

冻结边界层的精确解(6.3.16)可用来修正公式(6.3.37). 由式(6.3.37)可看出,$(\rho\mu)$对表面热流的影响是以$\sqrt{\bar{l}}=\sqrt{(\rho\mu)/(\rho\mu)_r}$的形式出现的. 将式(6.3.37)在完全催化壁(即 $\Phi=1$)情形下的解与精确方程(6.3.16)进行比较,$\bar{l}$ 可由下式给出

$$\bar{l}=\left[\frac{(\rho\mu)_{\mathrm{e}}}{(\rho\mu)_{\mathrm{w}}}\right]^{0.8},\qquad \text{以}(\rho\mu)_r=(\rho\mu)_{\mathrm{w}}\text{为参考条件}$$

$$\bar{l}=\left[\frac{(\rho\mu)_w}{(\rho\mu)_e}\right]^{0.2},\qquad 以(\rho\mu)_r=(\rho\mu)_e 为参考条件$$

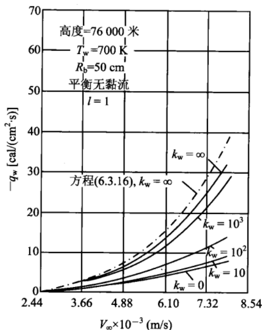


图 6.3　壁面催化对热流的影响

这样，除了两式的系数分别为 0.664 和 0.763 有些差别外，上述冻结边界层的解析解(6.3.37)与精确数值解(6.3.16)基本上是相同的. 至于两者系数的差别是由于在公式(6.3.37)求解过程中，其动量方程(6.3.18)忽略了压力梯度项造成的. 因此，合理的做法是用精确数值解(6.3.16)来修正解析解(6.3.37)，由此得到冻结边界层任意催化壁驻点热流表达式为

$$-q_w=0.763Pr_f^{-0.6}(\rho\mu)_w^{0.1}(\rho\mu)_s^{0.4}\times\left[1+(Le_f^{0.63}\Phi-1)\frac{h_D}{h_s}\right](h_s-h_w)\sqrt{\left(\frac{du_e}{dx}\right)_s}\tag{6.3.40}$$

方程(6.3.38)中的 ζ_w 随温度变化不大，作为粗略估计，若取$(\rho\mu)_r=(\rho\mu)_w$，$T_w=700$ K，它的近似表达式为

$$\zeta_{ws}=1\times10^{-3}k_w\sqrt{p_sR_b}\tag{6.3.41}$$

其中，k_w 的单位用 cm/s；p_s 用 atm；R_b 用 cm，ζ_w 为无量纲参数.

若取 $\Phi=0.99$ 作为完全催化壁和 $\Phi=0.01$ 作为非催化壁的极限,那么,描述壁面催化特性的 ζ_w 可以这样划分

$\zeta_w < 4\times10^{-3}$	非催化壁
$4\times10^{-3} < \zeta_w < 40$	非催化壁
$\zeta_w > 40$	完全催化壁

6.3.4 非平衡边界层驻点传热有限差分解

这是最一般的情形,气相反应达姆柯勒数 ζ(见方程(6.2.33))的变化范围可以从零(冻结)到无限大(平衡),壁面可以是催化或非催化的.

在驻点情况下,方程(6.2.18),(6.2.19)和(6.2.20)简化成

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(l\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}\right)+f\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}+\frac{1}{2}\left[\frac{1+Y_A}{1+Y_{As}}\theta-\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\eta}\right)^2\right]=0 \tag{6.3.42}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[\frac{l}{Pr_f}\left(Le_f\frac{\mathrm{d}Y_A}{\mathrm{d}\eta}\right)\right]+f\frac{\mathrm{d}Y_A}{\mathrm{d}\eta}+\frac{\dot{\omega}_A}{2\rho\left(\frac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}x}\right)_s}=0 \tag{6.3.43}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(\frac{l}{Pr_f}\frac{c_{pf}}{c_{pfw}}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta}\right)+\frac{c_{pf}}{c_{pfw}}f\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta}-\frac{\dot{\omega}_A}{2\rho\left(\frac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}x}\right)_s}\frac{(h_A-h_{A_2})}{c_{pfw}T_s}$$
$$+\frac{c_{pA}-c_{pA_2}}{c_{pfw}}\frac{l}{Pr_f}Le_f\frac{\mathrm{d}Y_A}{\mathrm{d}\eta}\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta}=0 \tag{6.3.44}$$

式中,化学生成项 $\dot{\omega}_A$ 见方程(6.2.32),相应的边界条件可见方程(6.2.11).

文献[1]用逐步积分法求解上述方程组,当 $\zeta\to\infty$ 时,在计算上会出现困难.因为逐步积分法是需要把二点边值问题变为初值问题.为此事先必须假定未知变量在壁面上的一阶导数来当作初始试探值.这个壁面一阶导数试探值在迭代计算过程中随时用求得的该变量加以修正,使其最终满足外缘处的边界条件为止.但当 $\zeta\to\infty$ 时,未知变量(如 Y_A)$\to\infty$,以致造成该变量值不能用来改善试探值,计算难以进行下去.后来文献[7]用有限差分方法重新作了计算.差分方法不需要把两点边值问题化为初值问题,因此,也就可以避免在采用逐步积分方法中出现的困难.但由于方程都是非线性的,为了利用矩阵法求解有限差分方程,关键在于对守恒方程中的非线性项的线性化处理.下面我们讨论这种方法.

通常采用中心差分公式来计算方程中的导数.在 η 方向上把从壁面到外缘区间分成 $(N-1)$ 等分,每一等分的间距为 $\Delta\eta$,区间边界为 $n=1$ 到 $n=N$.函数 $W(\eta)$ 在点 n 上的值用 $W(n\Delta\eta)=W_n$ 表示.用上标"*"表示已知的试探解,则在 n 点上

的中心差分公式为

$$f\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\eta}=f_n^*\left(\frac{W_{n+1}-W_{n-1}}{2\Delta\eta}\right) \tag{6.3.45a}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(Q\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\eta}\right)&=\frac{1}{2\Delta\eta^2}[(Q_{n+1}+Q_n)^*(W_{n+1}-W_n)-(Q_n+Q_{n-1})^*(W_n-W_{n-1})]\\&=\frac{1}{2\Delta\eta^2}[(Q_{n+1}+Q_n)^*W_{n+1}-(Q_{n+1}+2Q_n+Q_{n-1})^*W_n\\&\quad+(Q_n+Q_{n-1})^*W_{n-1}]\end{aligned} \tag{6.3.45b}$$

守恒方程中的非线性项进行线化的公式如下：设 $A=A^*+\Delta A, B=B^*+\Delta B$，其中，$\Delta A,\Delta B$ 均为小量，忽略它们的二阶以上的项，于是有

$$AB=(A^*+\Delta A)(B^*+\Delta B)=A^*B^*+B^*\Delta A+A^*\Delta B \tag{6.3.46}$$

$$A^2=A^{*2}+2A^*\Delta A \tag{6.3.47}$$

把方程(6.3.45)～(6.3.47)代入方程(6.3.42)～(6.3.44)得到以下差分方程

$$A^*W_{n+1}+B^*W_n+C^*W_{n-1}=D^* \tag{6.3.48}$$

$$W_1=W_w,\qquad W_n=W_s$$

其中

$$W=\begin{pmatrix}f'\\Y_A\\\theta\end{pmatrix},\quad A=\begin{pmatrix}A_1\\A_2\\A_3\end{pmatrix},\quad B=\begin{pmatrix}B_1\\B_2\\B_3\end{pmatrix}$$

$$C=\begin{pmatrix}C_1\\C_2\\C_3\end{pmatrix},\qquad D=\begin{pmatrix}D_1\\D_2\\D_3\end{pmatrix}$$

上述矩阵 A,B,C 和 D 中下标"1"、"2"、"3"的元素分别对应于动量方程、扩散方程和能量方程中的数值. 例如，对应于动量方程(6.3.42)，方程中的非线性项按照方程(6.3.45)的差方格式得

$$\begin{aligned}A_1&=l_{n+1}+l_n+\Delta\eta f_n\\B_1&=-(l_{n+1}+2l_n+l_{n-1}+2\Delta\eta^2f'_n)\\C_1&=l_n+l_{n-1}-\Delta\eta f_n\\D_1&=-\Delta\eta^2\left[\left(\frac{1+Y_A}{1+Y_{A_s}}\theta\right)_n+(f'_n)^2\right]\end{aligned}$$

每个差分方程必须在差分点 $n=1,2,\cdots,N-1$ 上联立求解. 在差分方程中，有上标"$*$"的项都是已知的试探解. 比如，前一位置点($n-1$)上已知解可作为这一位置(n)上的初始试探解. 流体特性与 Y_A 和 θ 的局部相关，可根据试探值进行计算并

在求得新解后进行修正.

在开始求解时,还需要选取满足边界条件的初始型面 $f'^0(\eta)$,$Y_A^0(\eta)$和 $\theta^0(\eta)$. 它们可选用从较小 ζ 值时获得的收敛解作为初始型面. 例如选用 $\zeta=1$ 的解作为 $\zeta=10$ 的初始型面,选用 $\zeta=10$ 的解作为 $\zeta=100$ 的初始型面等等.

当获得解后,确定表面热流所需的壁面参数可利用插值公式计算.

$$\left.\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\eta}\right|_{w}=-\frac{1}{6\Delta\eta}(11W_1-18W_2+9W_3-2W_4) \tag{6.3.49}$$

式中,W_1 为已知边界值,这是三阶精度的插值公式.

文献[7]利用矩阵方法,对差分方程(6.3.48)进行数值计算,其催化壁面的典型结果作在图 6.4 中,外流条件在 $\eta=4$ 处给出,步长取 $\Delta\eta=0.1$,外缘氮原子浓度取 $Y_{Ns}=0.766$. 此图说明,反应速率参数 K 从 $0\sim10^4$ 变化对边界层内原子浓度分布、温度分布和速度分布的影响. 这里 $K=1/4\zeta$ 对于 10^{-4} 的解(图中没有画出)与 $K=0$ 的解差别很少,所以前者实际上已是冻结流. 此外 $K=10^4$ 和 $K=10^5$ 的解是

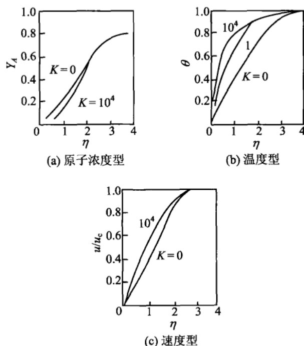


图 6.4　反应速率参数 K 对各种型面的影响(催化壁)

($T_s=6\,000$ K,　$p_s=0.01$ atm,　$Y_{Ns}=0.766$,　$T_w=300$ K)[7]

相同的，处处满足热力学平衡关系. 因此为了表示边界层从冻结到平衡的变化，按图 6.4 的结果，可以认为

$\zeta < 4 \times 10^{-4}$　　为冻结流

$4 \times 10^{-4} < \zeta < 4 \times 10^{4}$　　为非平衡流

$4 \times 10^{4} < \zeta$　　为平衡流

从表示驻点化学非平衡特征的达姆柯勒数 ζ 表明，ζ 值仅与边界层外缘条件有关. $\left(\frac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}x}\right)_s^{-1}$ 是自由流中流体分子流动距离等于头部半径时的时间，因而也是在驻点处流体粒子扩散通过边界层的时间，与 $(\mathrm{d}u_e/\mathrm{d}x)^{-1}$ 相关的因子表示原子寿命的倒数. 所以 ζ 是扩散时间与原子寿命(复合反应时间)之比. 用方程(6.2.33)可以给出计算 ζ 的简单公式

$$\zeta = 1.2 \times 10^{8} \frac{p_s^2 R_b}{T_s^{5/2}\sqrt{Z}} \tag{6.3.50}$$

式中，p_s 用 atm，R_b 用 cm，T_s 用 K，ζ 为无量纲量. Z 为压缩因子.

6.4　离解空气非驻点传热

6.4.1　"局部相似解"的概念

我们在第 6.2 节给出了用相似坐标 ξ 和 η 表示的边界层守恒方程，并且知道在驻点处边界层方程有相似解. 这一节我们将讨论非驻点(包括钝头体非驻点区域、平板和锥体等)的传热计算. 对于非驻点问题，相似解是不存在的，即使对于锥体和平板，只有当原子或离子的复合速率非常快和非常慢，即对应于平衡边界层和冻结边界层的极限情形时，平板和锥面才有相似解. 在一般情况下，如果采用一些合理的近似，将偏微分方程变成常微分方程，求解时就方便得多. 根据驻点解的启示，如果设想在任意 ξ 位置处的因变量对 ξ 的导数可忽略不计，并把边界层方程左边所包含的与 ξ 有关的项取作局部值(如 β, u_e^2/h_{se}, ξ, $\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}x$ 等)，以及流体特性 ρ_e/ρ, l, $\dot{\omega}_i$, Pr_f 和 Le_f 等与因变量具有局部关系，那么，在物体表面任意截面上，偏微分方程变成对 η 的常微分方程，不过，这个常微分方程含有与局部外流和局部壁面条件有关的参数. 这个近似，称为"局部相似"近似. 本质上，"局部相似"近似相当

于假定边界层内的速度型、浓度型和温度型沿物体表面都分别相似；局部相似解相当于把一些具有局部外流和局部壁面条件的“局部解”连结而成. 它忽略了流动在 ξ 方向上变化的上游效应. 在前驻点附近，当外流变化缓慢时，常常可以找到这种近似解.

6.4.2 局部相似解的热流分布公式

这里我们只限于讨论离解空气平衡流动的局部相似解. 这个相似解的最终结果，可以根据驻点传热来计算非驻点区传热. 电离气体流动情况可以类似推广.

假定局部相似解是存在的，则平衡边界层的基本方程可以从第 6.2 节的方程(6.2.6)和(6.2.10)，令其右边项等于零，同时忽略热扩散项后得到

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(l\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}\right)+f\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}+\beta\left[\frac{\rho_{\mathrm{e}}}{\rho}-\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\eta}\right)^2\right]=0 \tag{6.4.1}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(\frac{l}{Pr_{\mathrm{f}}}\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\eta}\right)+f\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\eta}+\frac{u_{\mathrm{e}}^2}{h_{\mathrm{se}}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[l\left(1-\frac{1}{Pr_{\mathrm{f}}}\right)\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\eta}\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}\right]&\\+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[\frac{l}{Pr_{\mathrm{f}}}\sum\frac{Y_{i\mathrm{e}}h_i}{h_{\mathrm{se}}}(Le_{\mathrm{f}}-1)\frac{\mathrm{d}S_i}{\mathrm{d}\eta}\right]=0&\end{aligned} \tag{6.4.2}$$

边界条件为

$$\left.\begin{aligned}&\eta=0\text{ 处：}\quad f(0)=f'(0)=0,\quad g(0)=g_{\mathrm{w}}(\xi)\\&\eta\to\infty\text{ 处：}f'(\infty)=1,\qquad\qquad g(\infty)=1\end{aligned}\right\} \tag{6.4.3}$$

求解局部相似方程的方法，可以根据上一节求解驻点方程的方法进行，详见文献[14]. 但局部相似解与驻点解是有区别的，主要表现在下面 3 个方面.

1. 压力梯度参数 β 的影响

在轴对称驻点处，压力梯度参数 $\beta=2\dfrac{\mathrm{d}\ln u_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}\ln\xi}=\dfrac{1}{2}$，但对于非驻点区域，$\beta$ 将取不同的数值，这由局部外流条件确定. 如 $\beta=0, 0.5, 1.0$ 和 2.0 等. 因此，数值求解方程(6.4.1)和(6.4.2)与求驻点解完全一样，只是 β 取不同的常数而已. 若取 $Le_{\mathrm{f}}=1.0$，$Pr_{\mathrm{f}}=0.71$，数值解的结果可以给出如下关系式[1]

$$\left[\frac{\sqrt{2}(\partial g/\partial\eta)_{\mathrm{w}}}{1-g_{\mathrm{w}}}\right]_{Le_{\mathrm{f}}=1}=0.648(1+0.096\sqrt{\beta})\left(\frac{\rho_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{e}}}{\rho_{\mathrm{w}}\mu_{\mathrm{w}}}\right)^{0.438} \tag{6.4.4}$$

适用范围为：$0.15\leqslant\dfrac{\rho_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{e}}}{\rho_{\mathrm{w}}\mu_{\mathrm{w}}}\leqslant0.55$. 从表 6.2 所列的 $\left[\sqrt{2}(\partial g/\partial\eta)_{\mathrm{w}}/(1-g_{\mathrm{w}})\right]_{Le_{\mathrm{f}}=1}$ 值随 β 的变化可以看出，压力梯度参数 β 对传热的影响很小.

表 6.2　β 对 $[\sqrt{2}(\partial g/\partial\eta)_w/(1-g_w)]_{Le_f}=1$ 的影响

β \ $\frac{\rho_e\mu_e}{\rho_w\mu_w}$	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
0.5	0.34	0.41	0.46	0.51	0.55
1.0	0.35	0.42	0.47	0.52	0.56
2.0	0.36	0.43	0.49	0.54	0.59

2. 耗散项 u_e^2/h_{se} 的影响

在外流中，耗散项 u_e^2/h_{se} 近似地等于 $(\gamma-1)M_e^2\Big/\left(1+\frac{\gamma-1}{2}M_e^2\right)$，当 $M_e\ll 1$ 时，$u_e^2/h_{se}\ll 1$；当 $M_e\gg 1$ 时，$u_e^2/h_{se}\to 2$. 在驻点处，耗散项 u_e^2/h_{se} 为零. 显然，耗散项可通过两个方面对传热发生影响：一个是能量方程中保留耗散项后引起的影响；另一个是耗散对流体特性 l 和 ρ_e/ρ 的影响. 计算表明[14]，能量方程中考虑耗散对传热的影响刚好与流体特性中考虑耗散项对传热的影响几乎相互抵消. 因此，耗散项对方程(6.4.4)的净影响是很微小的.

3. Le_f 数的影响

在上一节，我们已给出了 Le_f 数对离解空气驻点热流的影响，它以一个修正因子 $\left[1+(Le_f^{\alpha}-1)\frac{h_D}{h_s}\right]$ 表示，其中 α 值对于平衡流为 0.52，对于冻结流为 0.63. 可以认为，这个修正因子对于非驻点也是有效的，但这时 h_D 应是外流中的局部离解焓. 这一点已由激波风洞的实验所证实. 这里，根据方程(6.3.10)和(6.3.15)可以直接写为

$$\frac{\dfrac{\sqrt{2}(\mathrm{d}g/\mathrm{d}\eta)_w}{1-g_w}}{\left[\dfrac{\sqrt{2}(\mathrm{d}g/\mathrm{d}\eta)_w}{1-g_w}\right]_{Le_f=1}}=1+(Le_f^{\alpha}-1)\frac{h_D}{h_{se}} \tag{6.4.5}$$

$$(\alpha=0.52,\quad 平衡流;\quad \alpha=0.63,\quad 冻结流)$$

式中，$h_D=\sum\limits_{i=0,N}Y_{ie}h_i^0$. 因此，利用方程(6.2.12b)有

$$-q_w(x)=\frac{h_{se}}{Pr_{fw}}\frac{r^j u_e\rho_w\mu_w}{\sqrt{2\xi}}\left[\left(\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\eta}\right)_w\right]_{Le_f=1}\left[1+(Le_f^{\alpha}-1)\frac{h_D}{h_{se}}\right] \tag{6.4.6}$$

最后，局部相似解的热流分布公式可写为

$$-q_w(x)=0.552Pr_f^{-0.6}\left(\frac{\rho_s\mu_s}{\rho_w\mu_w}\right)^{0.438}(1+0.096\sqrt{\beta})$$

$$\times\left[1+(Le_{\mathrm{f}}^{a}-1)\frac{h_{\mathrm{D}}}{h_{\mathrm{se}}}\right](h_{\mathrm{se}}-h_{\mathrm{w}})\frac{r^{j}u_{\mathrm{e}}(\rho\mu)_{\mathrm{w}}}{\sqrt{2\xi}} \tag{6.4.7}$$

式中，绕流因子 $r^{j}u_{\mathrm{e}}(\rho\mu)_{\mathrm{w}}/\sqrt{2\xi}$在不同绕流问题中可以具有不同形式，对于驻点，见方程(6.3.3b)，对于其他物形将在下面讨论.

对于非平衡边界层的非驻点传热，若壁面是完全催化的，也可根据上述结果计算. 因为我们在上一节驻点传热中知道，只要壁面是完全催化的，平衡流、冻结流和非平衡流三者的表面热流大体上相同. 这个结果沿物体表面也应该是一样的.

6.4.3 平板和圆锥表面上的热流分布

对于平板和圆锥体，当不考虑黏性流与无黏的相互作用时，平衡和冻结流的流场特性和流体特性沿表面均无变化，因此，在这两种情况下都能获得相似解.

假定沿物体表面

$$\frac{\rho_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{e}}}{\rho_{\mathrm{w}}\mu_{\mathrm{w}}}=\text{常数} \tag{6.4.8}$$

则从方程(6.2.1)(其中取$(\rho\mu)_{\mathrm{re}}=(\rho\mu)_{\mathrm{w}}$)，对于平板($j=0$)有

$$\xi=\rho_{\mathrm{w}}\mu_{\mathrm{w}}u_{\mathrm{e}}x \tag{6.4.9}$$

绕流因子为

$$\frac{r^{j}u_{\mathrm{e}}(\rho\mu)_{\mathrm{w}}}{\sqrt{2\xi}}=\sqrt{\frac{\rho_{\mathrm{w}}\mu_{\mathrm{w}}u_{\mathrm{e}}}{2x}} \tag{6.4.10}$$

式中，x 为从平板前缘量起的沿表面的距离，见图 6.5.

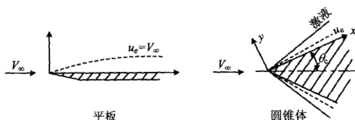


图 6.5 平板和圆锥的绕流图

对于圆锥体($j=1$)，根据

$$r=x\sin\theta_{\mathrm{c}},\ u_{\mathrm{e}}=\text{常数} \tag{6.4.11}$$

有

$$\xi=\frac{1}{3}\rho_{\mathrm{w}}\mu_{\mathrm{w}}x^{3}\sin^{2}\theta_{\mathrm{c}} \tag{6.4.12}$$

其绕流因子为

$$\frac{r^j u_e(\rho u)_w}{\sqrt{2\xi}}=\sqrt{\frac{3}{2}\frac{p_w\mu_w u_e}{x}} \tag{6.4.13}$$

这里，x 是从顶点起量的沿锥面的距离，θ_c 为圆锥半顶角，见图 6.5.

将式(6.4.9)和(6.4.10)以及式(6.4.12)和(6.4.13)分别代入热流分布公式(6.4.7)，可求得沿平板表面和圆锥体表面的热流公式，它们分别为

$$-q_w(x)_{平板}=0.369Pr_f^{-0.6}\left(\frac{\rho_s\mu_s}{\rho_w\mu_w}\right)^{0.438}\sqrt{\frac{\rho_w\mu_w u_e}{x}}\times\left[1+(Le_f^a-1)\frac{h_D}{h_{se}}\right](h_{se}-h_w) \tag{6.4.14}$$

$$q_w(x)_{圆锥}=\sqrt{3}q_w(x)_{平板} \tag{6.4.15}$$

式中，$\rho_s\mu_s$ 按驻点值计算.

值得说明的是：在平板和圆锥体的前缘附近，这些公式是不够精确的，需要考虑激波与边界层的相互作用.

6.4.4　钝体表面的热流分布

对于钝体绕流问题，当绕流因子 $r^j u_e(\rho\mu)_w/\sqrt{2\xi}$已知后，表面热流分布可根据方程(6.4.7)计算. 由于 Le_f 数对传热的影响在驻点解中已经计及，因此，如果我们假定非驻点区域的 Le_f 数项的总效应与驻点的相同. 那么，寻找钝体非驻点区域的热流分布的方便途径是计算热流比 $q_w(x)/q_w(0)$，其中，$-q_w(0)$为驻点热流. 这个热流比可从方程(6.4.6)和(6.3.3b)得出

$$\frac{q_w(x)}{q_w(0)}=\frac{r^j u_e(\rho\mu)_w/\sqrt{2\xi}}{\left[(1+j)(\rho\mu)_{ws}\left(\frac{du_e}{dx}\right)_s\right]^{1/2}}\times\left[\frac{(dg/d\eta)_w}{(dg/d\eta)_{ws}}\right]_{Le_f=1} \tag{6.4.16}$$

式中，焓的梯度由局部相似解(6.4.4)给出，并有

$$\left[\frac{(dg/d\eta)_w/(1-g_w)}{(dg/d\eta)_{ws}/(1-g_w)_s}\right]_{Le_f=1}=\frac{1+0.096\sqrt{\beta}}{1+0.096(1+j)^{-1/2}} \tag{6.4.17}$$

这个方程近似等于 1.

我们假定沿物体表面 $l=\frac{\rho_e\mu_e}{\rho_w\mu_w}=\left(\frac{\rho_e\mu_e}{\rho_w\mu_w}\right)_s$＝常数，并利用式(2.2.25)，可得

$$\frac{\rho_e\mu_e}{\rho_s\mu_s}=\frac{p}{p_s}\frac{W_e}{W_{es}},\qquad W_e\equiv\frac{\mu_e\overline{M}_e}{\hat{R}T_e}$$

式中，$\overline{M}_e$ 为外缘平均分子量，则绕流因子可写为

$$\frac{r^j u_e(\rho\mu)_w}{\sqrt{2\xi}} = F(x)\ \sqrt{(\rho_w\mu_w)_s V_\infty} \tag{6.4.18}$$

式中

$$F(x) = \frac{r^j \dfrac{p}{p_s}\dfrac{W_e}{W_{es}}\dfrac{u_e}{V_\infty}}{\left[2\displaystyle\int_0^x \frac{p}{p_s}\frac{W_e}{W_{es}}\frac{u_e}{V_\infty}r^{2j}\mathrm{d}x\right]^{1/2}} \tag{6.4.19}$$

现在，将式(6.4.17)和(6.4.18)代入方程(6.4.16)，就得到局部相似解的钝体表面热流分布公式

$$\frac{q_w(x)}{q_w(0)} = \frac{F(x)\ \sqrt{V_\infty}}{\sqrt{(1+j)\left(\dfrac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}x}\right)_s}}\left[\frac{1+0.096\sqrt{\beta}}{1+0.096/\ \sqrt{1+j}}\right]\left(\frac{1-g_w}{1-g_{ws}}\right) \tag{6.4.20}$$

函数 $F(x)$ 中，W_e 在高焓下随 h_e 的变化很小，可以取 $W_e \approx W_{es}$，压力比 $p(x)/p_s = p_w(x)/p_s = p_e(x)/p_s$，而边界层外缘处的速度分布 u_e/V_∞ 可以从无黏流计算或实验得出. 为简单起见，u_e/V_∞ 可以从等熵流关系计算. 利用热完全气体的声速关系

$$a = \sqrt{\bar{\gamma}\frac{\hat{R}}{\bar{M}}T} \tag{6.4.21}$$

式中，$\bar{\gamma} = c_{pf}/c_{vf}$ 为有效比热比，对于离解空气平衡无黏流可取 $\bar{\gamma} = 1.126$. 我们有

$$\frac{u_e}{V_\infty} = \frac{M_e}{M_\infty}\frac{\sqrt{T_e}}{\sqrt{T_\infty}} \tag{6.4.22}$$

边界层外缘处的马赫数 M_e 和温度 T_e 分别由等熵流公式计算

$$M_e = \left\{\left[\left(\frac{p}{p_e}\right)^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right]\frac{2}{\gamma-1}\right\}^{1/2} \tag{6.4.23}$$

$$T_e = T_s\left(1 + \frac{\bar{\gamma}-1}{2}M_e^2\right)^{-1} \tag{6.4.24}$$

驻点速度梯度 $(\mathrm{d}u_e/\mathrm{d}x)_s$ 见式(6.3.2). 驻点热流的计算详见第6.3.1 节.

作为局部相似解应用的例子，下面分别讨论平头柱体、半球头柱体和钝锥体上的热流分布.

1. 平头柱体上的热流分布

对于平头柱体，沿表面压力变化较快(见图 6.6). 利用图 6.6 所示的压力分布，从方程(6.4.19)和(6.4.20)计算获得的理论结果与激波管实验资料的比较示于图 6.7. 图中虚线是根据 Lees[15] 理论计算得到的热流分布. 除在拐角处外，理论与实验是相符的. 在拐角处，实验比理论值约高 25%，这也许是由于该处快速膨胀致使相似解失效的缘故. 尤其需要指出的是，根据这个实验测量，在声速点附近(在拐角

圆弧 25°附近)出现一个最大热流值，它比驻点值还高 50%.

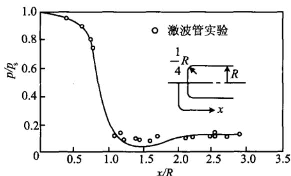


图 6.6　平头柱体表面的压力分布[14]

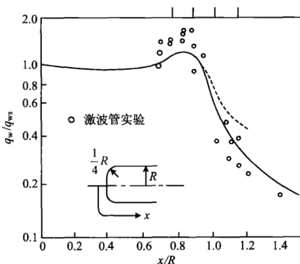


图 6.7　平头柱体表面的热流分布[14]

2. 半球头柱体上的热流分布

零攻角下半球-柱组合体的表面压力分布如图 6.8 所示. 根据这个压力分布，利用方程(6.4.19)和(6.4.20)进行数值积分，就可得到表面热流分布. 理论结果与实验资料的比较见图 6.9. 该图再次表明局部相似理论是很好的近似.

在球头部分还可以获得分析表达式. 球面上的压力分布可根据牛顿修正公式表示为

$$\frac{p(x)}{p_s}=1-\frac{p_s-p_\infty}{p_s}\sin^2\left(\frac{x}{R_b}\right) \tag{6.4.25}$$

式中,x 为从前驻点起量的沿表面距离.图 6.8 中表明,该式与实验结果符合很好.若利用

$$\frac{p_\infty}{p_s}\approx\frac{1}{\gamma_\infty M_\infty^2} \tag{6.4.26}$$

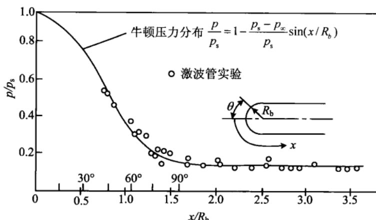


图 6.8　半球-柱体上的压力分布[14]

则对于半球部分,式(6.4.25)可改写成

$$\frac{p(x)}{p_s}=\cos^2\theta+\frac{1}{\gamma_\infty M_\infty^2}\sin^2\theta \tag{6.4.27}$$

式中,θ 为径矢与飞行方向之间的角度.

半球表面上,边界层外缘速度随 θ 非常接近于线性变化(直至 $\theta\to 80°$),所以有

$$u_e=\left(\frac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}\theta}\right)_s\theta \tag{6.4.28}$$

这一线性关系已经实验证实.$\left(\frac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}\theta}\right)_s$ 是在驻点(即 $\theta=0$ 处)的速度梯度.此外,对半球体还有以下几何关系

$$\mathrm{d}x=R_b\mathrm{d}\theta,\qquad r=R_b\sin\theta \tag{6.4.29}$$

于是,把式(6.4.27)~(6.4.29)分别代入式(6.4.18)~(6.4.20),就得到沿半球表面的绕流因子和热流分布的表达式

$$\frac{r^j u_e(\rho\mu)_w}{\sqrt{2\xi}}=F_1(M_\infty,\theta)\sqrt{2(\rho\mu)_{ws}\left(\frac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}\theta}\right)_s\Big/R_b} \tag{6.4.30}$$

$$F(x)=F_1(M_\infty,\theta)\sqrt{2\left(\frac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}\theta}\right)_s\Big/(R_bV_\infty)} \tag{6.4.31}$$

$$\frac{q_w(x)}{q_w(0)}=F_1(M_\infty,\theta)\left(\frac{1+0.096\sqrt{\beta}}{1.068}\right)\frac{1-g_w}{1-g_{ws}} \tag{6.4.32}$$

式中

$$F_1(M_\infty,\theta)=\frac{2\theta\sin\theta\left[\left(1-\frac{1}{\gamma_\infty M_\infty^2}\right)\cos^2\theta+\frac{1}{\gamma_\infty M_\infty^2}\right]}{\left[D(M_\infty,\theta)\right]^{1/2}} \tag{6.4.33}$$

式中，$D(M_\infty,\theta)$为

$$D(M_\infty,\theta)\equiv\left(1-\frac{1}{\gamma_\infty M_\infty^2}\right)\left(\theta^2-\frac{\theta\sin4\theta}{2}+\frac{1-\cos4\theta}{8}\right)+\frac{4}{\gamma_\infty M_\infty^2}\left(\theta^2-\theta\sin2\theta+\frac{1-\cos2\theta}{2}\right) \tag{6.4.34}$$

当 $M_\infty>5$ 时，函数 $F_1(M_\infty,\theta)$和 $D(M_\infty,\theta)$基本上与 M_∞数无关，式(6.4.33)和(6.4.34)可简写成

$$F_1(M_\infty,\theta)\approx F_1(\theta)\equiv\frac{2\theta\sin\theta\cos^2\theta}{(D(\theta))^{1/2}} \tag{6.4.33a}$$

$$D(M_\infty,\theta)\approx D(\theta)\equiv\theta^2-\frac{1}{2}\theta\sin4\theta+\frac{1-\cos4\theta}{8} \tag{6.4.34a}$$

按照式(6.4.30)～(6.4.34)计算得到的理论结果与激波管实验资料的比较示于图 6.9.

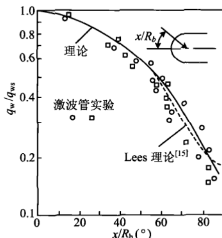


图 6.9　半球体上头部的热流分布[14]

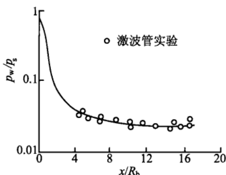


图 6.10 球头锥体上的压力分布[18]

3. 球头锥体上的热流分布

现在来分析球头锥体表面上的热流分布. 对于半锥角$\theta_c=9°$的球头锥体，根据图 6.10 的压力分布，从方程(6.4.19)和(6.4.20)得出的热流分布的计算结果与实验比较示于图 6.11. 由图可看出，两者符合得十分好.

对于球-锥组合体，用局部相似法亦可获得热流分布的分析表达式. 在其头部区域$\left(\theta\leqslant\frac{\pi}{2}-\theta_c\right)$的流动当然与半球体的相同. 这个区域的热流分布由方程(6.4.32)给出. 我们只须进一步考虑锥体部分的热流. 显然，在球与锥的结合部位上，外流速度为

$$u_e=\left(\frac{du_e}{d\theta}\right)_s\left(\frac{\pi}{2}-\theta_c\right) \tag{6.4.35}$$

锥面上的几何关系为

$$r=s'\sin\theta_c,\qquad s'\geqslant R_b\text{ctg}\theta_c \tag{6.4.36}$$

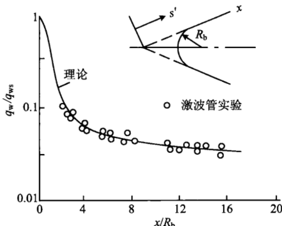


图 6.11 球头锥体上的热流分布[16]

并且沿表面所有物理量都是常数. 式(6.4.36)中的s'是从虚构的锥顶点起量的沿表面的距离(参看图 6.11)，s'与实际表面距离x的几何关系为

$$s' = R_b \operatorname{ctg}\theta_c + \left[x - R_b\left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right)\right] \tag{6.4.37}$$

由此,即可求得锥体表面上的绕流因子和热流分布,分别为

$$\frac{r^j u_e(\rho\mu)_w}{\sqrt{2\xi}} = F_2(M_\infty, \theta_c, \frac{x}{R_b}) \times \sqrt{2(\rho\mu)_{ws}\left(\frac{du_e}{d\theta}\right)_s \Big/ R_b} \tag{6.4.38}$$

$$F(x) = F_2\left(M_\infty, \theta_c, \frac{x}{R_b}\right)\sqrt{2\left(\frac{du_e}{d\theta}\right)_s \Big/ (R_b V_\infty)} \tag{6.4.39}$$

$$\frac{q_w(x)}{q_w(0)} = F_2\left(M_\infty, \theta_c, \frac{x}{R_b}\right)\left(\frac{1-g_w}{1-g_{ws}}\right)\Big/ 1.068 \tag{6.4.40}$$

式中

$$F_2\left(M_\infty, \theta_c, \frac{x}{R_b}\right) \equiv \frac{A(M_\infty, \theta_c)\dfrac{s'}{R_b}}{\left[B(M_\infty, \theta_c) + \left(\dfrac{s'}{R_b}\right)^3\right]^{1/2}} \tag{6.4.41}$$

$$A(M_\infty, \theta_c) \equiv \frac{\sqrt{3}}{2}\left[\left(1 - \frac{1}{\gamma_\infty M_\infty^2}\right)\sin^2\theta_c + \frac{1}{r_\infty M_\infty^2}\right]^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6.4.42}$$

$$B(M_\infty, \theta_c) \equiv \frac{3/16}{\sin^2\theta_c\left[\left(1 - \dfrac{1}{\gamma_\infty M_\infty^2}\right)\sin^2\theta_c + \dfrac{1}{\gamma_\infty M_\infty^2}\right]} \times \left[\frac{D(M_\infty, \theta)}{\theta}\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}-\theta_c} - \operatorname{ctg}^3\theta_c \tag{6.4.43}$$

当 $M_\infty \geqslant 5$ 时,函数 $A(M_\infty, \theta_c)$ 和 $B(M_\infty, \theta_c)$ 可以近似为

$$A(M_\infty, \theta_c) \simeq A(\theta_c) \equiv \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta_c\sqrt{\frac{\pi}{2} - \theta_c} \tag{6.4.44}$$

$$B(M_\infty, \theta_c) \simeq B(\theta_c) \equiv \frac{3}{16}\frac{1}{\sin^4\theta_c}\left[\frac{D(\theta)}{\theta}\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}-\theta_c} - \operatorname{ctg}^3\theta_c \tag{6.4.45}$$

这里需要指出的是,在远离球-锥结合部位的锥体表面上,当 θ_c 小于 30°(小钝头)时,用方程(6.4.40)计算的结果,实际上与用具有"等价外流速度" $u_e = \left(\frac{du_e}{d\theta}\right)_s\left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right)$ 的对应尖锥方程(6.4.15)计算的结果是相同的. 这说明对于小钝头体,钝度效应在远离头部的表面上是很小的.(钝度指球头半径与圆柱半径或底部半径的比值).

6.5 非相似边界层方程的数值解法

6.5.1 有限差分解法[8]~[10]

本节讨论非相似边界层方程的差分求解,仍然采用相似坐标是合适的.由于边界层方程属抛物型微分方程,是初始值问题.在初始截面上必须给定必要的初始条件,如速度剖面等,而后沿着主流方向结合边界层外缘的已知边界值,向下游一步一步地推进求解.可是如果用物理坐标,则当我们在尖体顶点开始求解时,那里的边界层厚度为零,不能提供这些初始型面,而在相似坐标的平面中,边界层厚度可以近似保持均匀,而且在物体顶点或驻点处,微分方程变为常微分方程,这些常微分方程的解,可以给有限差分解提供初始型面.这样,有限差分可以从顶点开始求解.文献[8]首先在相似坐标下用差分方法求解二组元化学反应气体边界层.随后由同一个作者[9]又把它推广到多组元非平衡边界层的计算中去.但这个方法随着组元数目的增加,计算时间和贮存容量成倍地增加,后来,文献[10]又进一步加以相应的改进.现在对二组元非相似边界层方程的差分解法作一简单描述.边界层方程同第 6.2 节中方程(6.2.18)~(6.2.20),并把它们写作以下形式

动量方程

$$2\xi f'\frac{\partial f'}{\partial \xi}+V_1\frac{\partial f'}{\partial \eta}=\beta\left(\frac{1+Y_A}{1+Y_{Ae}}\theta-(f')^2\right)+\frac{\partial}{\partial \eta}\left(l\frac{\partial f'}{\partial \eta}\right) \tag{6.5.1}$$

扩散方程

$$2\xi f'\frac{\partial Y_A}{\partial \xi}+V_1\frac{\partial Y_A}{\partial \eta}=\frac{\beta\dot{\omega}_A}{\rho(\mathrm{d}u_e/\mathrm{d}x)}+\frac{\partial}{\partial \eta}\left[\frac{l}{Pr_f}\left(Le_f\frac{\partial Y_A}{\partial \eta}+\frac{Le^T}{\theta}\frac{\partial \theta}{\partial \eta}\right)\right] \tag{6.5.2}$$

能量方程

$$\begin{aligned}2\xi f'c_{pf}\frac{\partial \theta}{\partial \xi}+c_{pf}V_1\frac{\partial \theta}{\partial \eta}=&\frac{u_e^2}{T_e}\left[l\left(\frac{\partial f'}{\partial \eta}\right)^2-\beta\frac{1+Y_A}{1+Y_{Ae}}f'\theta\right]\\&+\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\frac{lc_{pf}}{Pr_f}\frac{\partial \theta}{\partial \eta}\right)-\frac{\beta\dot{\omega}_A(h_A-h_{A_2})}{\rho T_e(\mathrm{d}u_e/\mathrm{d}x)}+(c_{pA}-c_{pA_2})\frac{l}{Pr_f}\\&\left(Le_f\frac{\partial Y_A}{\partial \eta}+\frac{Le^T}{\theta}\frac{\partial \theta}{\partial \eta}\right)\frac{\partial \theta}{\partial \eta}+c_{pf}f\frac{\partial \theta}{\partial \eta}\end{aligned} \tag{6.5.3}$$

式中，$f'=\partial f/\partial\eta=u/u_e$，$V_1$ 由原来方程中的两项合并而成，即

$$V_1=-\left(2\xi\frac{\partial f}{\partial\xi}+f\right) \tag{6.5.4}$$

式中，坐标变换可参看第 6.2 中的方程(6.2.1)～(6.2.4). 如果把 $f(\xi,\eta)$ 看做是 ξ,η 坐标下的流函数，则相应的速度分量就变换到不可压缩的形式，即

$$U=\frac{u}{u_e}=\frac{\partial f}{\partial\eta},\quad V=-\frac{\partial f}{\partial\xi}$$

它们当然满足不可压连续方程

$$\frac{\partial U}{\partial\xi}+\frac{\partial V}{\partial\eta}=0$$

V 的表达式可从方程(6.2.4b)求得

$$V=\frac{1}{(\rho\mu)_{re}u_e r^{2j}}\left[\frac{\partial\eta}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial\eta}+\frac{\rho v r^j}{\sqrt{2\xi}}\right]+\frac{f}{2\xi} \tag{6.5.5}$$

边界条件

在壁面处为

$$\begin{aligned}&f'(\xi,0)=0,\ V(\xi,0)=0,\ \theta(\xi,0)=\theta_w(\xi)\\&Y_A(\xi,0)=0\qquad(\text{完全催化壁})\\&Y_A(\xi,0)=Y_{Aw}\qquad(\text{部分催化壁})\\&\partial Y_A/\partial\eta\,|_w=0\qquad(\text{非催化壁})\end{aligned} \tag{6.5.6a}$$

在外缘处为

$$\begin{aligned}&f'(\xi,\eta_e)=1,\quad\theta(\xi,\eta_e)=1\\&Y_A(\xi,\eta_e)=Y_{Ae}(\xi)\end{aligned} \tag{6.5.6b}$$

在外缘处的速度 $u_e(\xi)$、温度 $T_e(\xi)$ 和浓度 $Y_{Ae}(\xi)$ 用无黏流计算来给定.

这里采用六点隐式差分格式，把流场分成等间距的方形网格，用 $\Delta\xi$ 和 $\Delta\eta$ 分别为两个方向上的计算步长，$\xi_m=(m-1)\Delta\xi$，$\eta_n=(n-1)\Delta\eta$. 假定任意函数 W(如 f'，Y_A 和 θ)在第 m 列结点上的值是已知的，而在第$(m+1)$列的结点上是未知的，并以(m,n)表示结点(ξ_m,η_n)，以 $W_{m,n}$ 表示函数 $W(\xi,\eta)$ 在结点(ξ_m,η_n)上的值，现将方程中的导数、非线性项等差分形式表示如下

$$\left(\frac{\partial W}{\partial\xi}\right)_{m+\frac{1}{2},n}=\frac{W_{m+1,n}-W_{m,n}}{\Delta\xi} \tag{6.5.7a}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial W}{\partial\eta}\right)_{m+\frac{1}{2},n}&=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial W}{\partial\eta}\right)_{m,n}+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial W}{\partial\eta}\right)_{m+1,n}\\&=\frac{W_{m,n+1}-W_{m,n-1}}{4\Delta\eta}+\frac{W_{m+1,n+1}-W_{m+1,n-1}}{4\Delta\eta}\end{aligned} \tag{6.5.7b}$$

$$\left(\frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2}\right)_{m+\frac{1}{2},n} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2}\right)_{m,n} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 W}{\partial \eta^2}\right)_{m+1,n}$$

$$= \frac{W_{m,n+1} - 2W_{m,n} + W_{m,n-1}}{2\Delta\eta^2} + \frac{W_{m+1,n+1} - 2W_{m+1,n} + W_{m+1,n-1}}{2\Delta\eta^2} \tag{6.5.7c}$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \eta}\right)^2_{m+\frac{1}{2},n} = \left(\frac{W_{m,n+1} - W_{m,n-1}}{2\Delta\eta}\right)\left(\frac{W_{m+1,n+1} - W_{m+1,n-1}}{2\Delta\eta}\right) \tag{6.5.7d}$$

$$\left[\left(\frac{\partial W}{\partial \eta}\right)\left(\frac{\partial U}{\partial \eta}\right)\right]_{m+\frac{1}{2},n} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial W}{\partial \eta}\right)_{m,n}\left(\frac{\partial U}{\partial \eta}\right)_{m+1,n} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial W}{\partial \eta}\right)_{m+1,n}\left(\frac{\partial U}{\partial \eta}\right)_{m,n}$$

$$= (W_{m,n+1} - W_{m,n-1})(U_{m+1,n+1} - U_{m+1,n-1})/(8\Delta\eta^2)$$

$$+ (W_{m+1,n+1} - W_{m+1,n-1})(U_{m,n+1} - U_{m,n-1})/(8\Delta\eta^2) \tag{6.5.7e}$$

而函数项可写作

$$W_{m+\frac{1}{2},n} = \frac{1}{2}(W_{m+1,n} + W_{m,n}) \tag{6.5.8a}$$

$$W^2_{m+\frac{1}{2},n} = W_{m,n}W_{m+1,n} \tag{6.5.8b}$$

$$(WU)_{m+1,n} = \frac{1}{2}(W_{m,n}U_{m+1,n} + W_{m+1,n}U_{m,n}) \tag{6.5.8c}$$

在上述差分近似中，量级 $\Delta\xi^2$ 和 $\Delta\eta^2$ 项均被忽略.

在差分计算中，对微分方程中的非线性项采取何种线化方法最为合适，这是一个值得注意的问题. 文献[8]中，对二组元边界层情况，根据下式近似进行线化

$$\left[U\left(\frac{\partial W}{\partial \xi}\right)\right]_{m+\frac{1}{2},n} = \left(U_{m,n} + \frac{1}{2}\Delta\xi\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{m,n} + \cdots\right) \times \left(\frac{W_{m+1,n} - W_{m,n}}{\Delta\xi}\right)$$

$$\doteq U_{m,n}\left(\frac{W_{m+1,n} - W_{m,n}}{\Delta\xi}\right) \tag{6.5.9}$$

现在把上述差商代入边界层守恒方程(6.4.1)～(6.4.3)就可得到线性差分方程

$$A_n W_{n+1} + B_n W_n + C_n W_{n-1} = D_n \tag{6.5.10}$$

式中，$n=2,3,\cdots,N-1$，在 η 方向上把边界层区间 $N-1$ 等分：

$$W_n = \begin{pmatrix} f'_{m+1,n} \\ Y_{A\,m+1,n} \\ \theta_{m+1,n} \end{pmatrix}, \qquad A_n = \begin{pmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix}$$

$$B_n=\begin{bmatrix}B_{11} & B_{12} & 0\\ 0 & B_{22} & B_{23}\\ B_{31} & B_{32} & 0\end{bmatrix},\quad C_n=\begin{bmatrix}C_{11} & 0 & 0\\ 0 & C_{22} & C_{23}\\ C_{31} & C_{32} & C_{33}\end{bmatrix},\quad D_n=\begin{bmatrix}D_1\\ D_2\\ D_3\end{bmatrix}$$

在上述系数矩阵中的对应元素分别由动量方程(6.5.1)、扩散方程(6.5.2)和能量方程(6.5.3)给出. 这些系数的具体形式,可参考文献[8],应该指出的是,这些元素中的所有量均在结点(m,n)上计算,为了降低截断误差,一次迭代是需要的. 在点$\left(m+\frac{1}{2},n\right)$上的量可近似取在点$(m,n)$和点$(m+1,n)$上的平均值.

差分方程(6.5.10)是联立线性代数方程组,可以利用通常的数值方法进行计算. 在壁面处和外缘处的边界条件(6.5.6)用矩阵写出为

$$W_1=HW_2+FW_3+h \tag{6.5.11a}$$

$$W_N=g \tag{6.5.11b}$$

式中,对于完全催化壁,矩阵 H 和 F 都为零,而

$$h=\begin{bmatrix}0\\ Y_{Aw}\\ \theta_w\end{bmatrix},\qquad g=\begin{bmatrix}1\\ Y_{Ae}\\ 1\end{bmatrix} \tag{6.5.12a}$$

对于非催化壁,h 为零,g 与上面相同,但

$$H=\begin{bmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 4/3 & 0\\ 0 & 0 & 4/3\end{bmatrix},\qquad F=\begin{bmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{3} & 0\\ 0 & 0 & -\frac{1}{3}\end{bmatrix} \tag{6.5.12b}$$

式中,壁面处的导数用二阶精度的近似公式

$$\left.\frac{\partial W}{\partial \eta}\right|_w=\frac{1}{2\Delta\eta}(-3W_1+4W_2-W_3) \tag{6.5.13}$$

于是,根据边界条件(6.5.11)和差分方程(6.5.10),因变量f',Y_A 和θ 通过边界层的变化就可以算出,外流条件一般可在$\eta_e=5.0$处给出,因为那里边界层变量已逼近它的外流值. 另外,有限差分方法是在相似变换坐标 ξ 和 η 中应用的. 但外缘条件常常作为 x 的函数出现,因此需要由 $\Delta x(x_{m+1}=x_m+\Delta x)$ 去求 $\Delta\xi$,关于这一点,我们可以通过求解以下常微分方程(参见式(6.2.1))

$$\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}x=(\rho\mu)_{re}u_e r^{2j}$$

来进行,如果采用龙格-库塔法求解这个方程

$$\xi_{m+1}=\xi_m+\Delta\xi$$

式中

$$\Delta\xi = \frac{\Delta x}{6}[\lambda(x_m) + 4\lambda(x_m + \Delta x/2) + \lambda(x_m + \Delta x)]$$

$$\lambda(x_m) = [(\rho\mu)_{re} u_e r^{2j}]_{x=x_m}$$

在$\left(m+\frac{1}{2}\right)$处的 ξ 值可以由下式计算得到

$$\xi_{m+\frac{1}{2}} = \xi_m + \Delta\xi/2$$

6.5.2 积分关系法[11]

本节将讨论化学非平衡的二维层流边界层流动，采用积分方法以便对非平衡流求解取得高阶近似解. 这个方法的要点是沿着流动方向把边界层从壁面到外缘分成任意数目的曲线条带，而后将基本方程沿着 y 方向积分，对每一个条带可导致一个积分-微分方程. 积分表达式中的被积函数需要用多项式提供各种边界层型面，如速度型、浓度型、温度型等. 利用这些型面，可得出通过边界层的 N 个常微分方程. 但这些方程必须联立求解. 于是，每个条带边界上的未知函数值可以根据已知初始条件沿流线方向对方程组进行积分求解.

现在我们以动量方程为例，简单描述这种积分方法，取前面用过的动量方程

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho v u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho u u) = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu \frac{\partial u}{\partial y}\right) \tag{6.5.14}$$

通过下列坐标变换

$$\left.\begin{aligned} &\xi = x/L, \quad \Delta = \int_0^\delta \frac{\rho}{\rho_e}\mathrm{d}y, \qquad \eta = \frac{1}{\Delta}\int_0^y \frac{\rho}{\rho_e}\mathrm{d}y \\ &\eta_k = \frac{1}{\Delta}\int_0^{y_k} \frac{\rho}{\rho_e}\mathrm{d}y, \qquad\qquad k = 1,2,\cdots,N \end{aligned}\right\} \tag{6.5.15}$$

式中，L 为参考长度，δ 为边界层厚度，而且假设几个型面具有相同的厚度. N 为边界层内的条带总数. 将方程(6.5.14)从 $y=0$ 到 $y=y_k$ 进行积分，方程左边两项的积分为

$$\begin{aligned} \text{左式} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\int_0^{y_k} \rho u u \mathrm{d}y + (\rho v u)_k \\ &= \frac{1}{L}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\int_0^{\eta_k} \rho u u \left(\frac{\Delta\rho_e}{\rho}\right)\mathrm{d}\eta - \frac{u_k}{L}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\int_0^{\eta_k} \rho_k \left(\frac{\Delta\rho_e}{\rho}\right)\mathrm{d}\eta \end{aligned}$$

$$\left(\text{最后一项利用连续方程的积分形式：}(\rho v)_k = -\frac{1}{L}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\int_0^{y_k} \rho u \mathrm{d}y\right)$$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\frac{\Delta\rho_e u_e^2}{L}\int_0^{\eta_k}\left(\frac{u}{u_e}\right)^2\mathrm{d}\eta - \frac{u_k}{u_e}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\frac{\Delta\rho_e u_e^2}{L}\int_0^{\eta_k}\frac{u}{u_e}\mathrm{d}\eta$$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\Gamma\int_0^{\eta_k}\left(\frac{u}{u_e}\right)\mathrm{d}\eta - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\Gamma\int_0^{\eta_k}\frac{u_k}{u_e}\frac{u}{u_e}\mathrm{d}\eta + \Gamma\int_0^{\eta_k}\frac{u}{u_e}\mathrm{d}\eta\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left(\frac{u}{u_e}\right)$$

$$= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}(\Gamma F_{1k}) + \Gamma F_{2k}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left(\frac{u_k}{u_e}\right)$$

右式压力梯度项的积分为

$$-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\int_0^{y_k}\mathrm{d}y = \rho_e u_e\frac{\mathrm{d}u_e}{\mathrm{d}x}\int_0^{\eta_k}\frac{\Delta\rho_e}{\rho}\mathrm{d}\eta$$

$$= \frac{\Delta\rho_e u_e^2}{L}\frac{\mathrm{d}\ln u_e}{\mathrm{d}\xi}\int_0^{\eta_k}\frac{\rho_e}{\rho}\mathrm{d}\eta$$

$$= \Gamma F_{3k}\frac{\mathrm{d}\ln u_e}{\mathrm{d}\xi}$$

最后给出动量积分方程，即

$$F_{1k}\frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}\xi} + \Gamma\frac{\mathrm{d}F_{1k}}{\mathrm{d}\xi} - \Gamma F_{2k}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left(\frac{u_k}{u_e}\right)$$

$$= -\Gamma F_{3k}\frac{\mathrm{d}\ln u_e}{\mathrm{d}\xi} - \left[l_k\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{u}{u_e}\right)_k - l_w\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{u}{u_e}\right)\right] \tag{6.5.16}$$

式中

$$\Gamma = \frac{\Delta\rho_e u_e^2}{L}, \qquad l = \frac{\rho\mu}{(\rho\mu)_e}$$

$$F_{1k} = \int_0^{\eta_k}\frac{u}{u_e}\left(\frac{u_k}{u_e} - \frac{u}{u_e}\right)\mathrm{d}\eta$$

$$F_{2k} = \int_0^{\eta_k}\frac{u}{u_e}\mathrm{d}\eta, \qquad F_{3k} = \int_0^{\eta_k}\frac{\rho_e}{\rho}\mathrm{d}\eta$$

类似通常的边界层积分方法，假定速度型 u/u_e 是 η 的多项式. 多项式的系数必须满足边界条件以及条带边界上的函数值，其余未知数则由方程(6.5.16)来确定.

现在我们假定，对 u/u_e 采用 $N+1$ 次多项式，即

$$\frac{u}{u_e} = \sum_{m=0}^{N+1}a_m\eta^m, \qquad a_m = a_m\left(\eta_k, \frac{u_k}{u_e}\right) \tag{6.5.17}$$

利用上述多项式，方程(6.5.16)中的积分表达式 F_{1k} 和 F_{2k} 可以积分得出. 由此，方程(6.5.16)可导致 N 个一阶常微分方程. 根据因变量的已知初始条件可对这些方程联立求解. 待定系数 a_m 可以利用 u_k/u_e 求解代数方程

$$\frac{u_k}{u_e} = \sum_{m=0}^{N+1}a_m\eta_k^m \tag{6.5.18}$$

并使其满足适当边界条件来确定.

组元扩散方程和能量方程可以利用同样方式进行，最后可导致 $3N$ 个一阶常微分方程，详细处理见文献[11].

6.5.3 积分-矩阵法[12]

这个方法的基本思想是在边界层守恒方程中，用积分方法代替垂直方向上的导数，而用差分方法代替切向导数. 这样，偏微分方程简化为非线性代数方程组，然后对这个矩阵方程沿物体每个步长进行求解. 因此，称为积分-矩阵方法. 积分-矩阵法较之一般差分方法优越. 差分法的表达式常会发生泰勒级数中短缺第 1 项，导致函数不连续，而积分方法采用较光滑函数，从而在节点较少时能取得相当的精度. 这对化学反应边界层特别重要. 因为在迭代过程中，气体状态必须由各个节点来确定. 采用样条函数对此较为合适. 在每个样条区间内，选用 3 次方多项式表示因变量的型面. 这些多项式的所有非零导数在样条区间的连接点上都认为是连续的，因此，在每个样条区间内，可利用泰勒级数展开.

现在将边界层沿流向 ξ 处的垂直方向分成 N 个样条区间，由 $N+1$ 个节点连接在一起，这些节点用 η_i 表示. $i=0,1,2,\cdots,N$. 设函数 $p(\eta)$ 的所有导数在 η_i 处均连续，将它用泰勒级数展开

$$p_{i+1} = p_i + p_i{}' \frac{\Delta\eta}{1!} + p_i{}'' \frac{\Delta\eta^2}{2!} + p_i{}''' \frac{\Delta\eta^3}{3!} + p_i{}'''' \frac{\Delta\eta^4}{4!} + \cdots \tag{6.5.19}$$

$$\Delta\eta = \eta_{i+1} - \eta_i$$

式中，$p_i(\eta)$ 可以用来代表 f_i, Y_i, T_i 以及它们的各阶导数，如 $p_i = f'_i$

$$f_{i+1}{}' = f_i{}' + f_i{}'' \frac{\Delta\eta}{1!} + f_i{}''' \frac{\Delta\eta^2}{2!} + f_i{}'''' \frac{\Delta\eta^3}{3!} + \cdots \tag{6.5.20}$$

由于边界层方程组中因变量出现最高阶导数只是 $f_i{}'''$，$Y_i{}''$ 和 $T_i{}''$ 等，因此，用泰勒级数展开时，只要截断在再高一阶的导数项，而且认为该导数为常值，并把它换成低一阶的差商.

$$f_i{}'''' = \frac{f_{i+1}{}''' - f_i{}'''}{\Delta\eta},\ Y_i{}''' = \frac{Y_{i+1}{}'' - Y_i{}''}{\Delta\eta} \tag{6.5.21}$$

于是有

$$f_{i+1} = f_i + f_i{}' \frac{\Delta\eta}{1!} + f_i{}'' \frac{\Delta\eta^2}{2!} + f_i{}''' \frac{\Delta\eta^3}{3!} + (f_{i+1}{}''' - f_i{}''') \frac{\Delta\eta^3}{4!}$$

$$= f_i + f_i{}'\Delta\eta + f_i{}''\Delta\eta^2/2 + f_i{}'''\Delta\eta^3/8 + f_{i+1}{}'''\Delta\eta^3/24 \tag{6.5.22a}$$

$$f_{i+1}{}' = f_i{}' + f_i{}''\Delta\eta + f_i{}'''\Delta\eta^2/3 + f_{i+1}{}'''\Delta\eta^2/6 \tag{6.5.22b}$$

$$Y_{i+1} = Y_i + Y_i{}'\Delta\eta + Y_i{}''\Delta\eta^2/3 + Y_i{}''\Delta\eta^2/6 \tag{6.5.22c}$$

下面我们以动量方程为例，阐述这个方法的要点. 动量方程同(6.2.6)式，即

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left(l\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right)+f\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}+\beta\left[\frac{\rho_e}{\rho}-\left(\frac{\partial f}{\partial\eta}\right)^2\right]=2\xi\left[\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial^2 f}{\partial\xi\partial\eta}-\frac{\partial f}{\partial\xi}\frac{\partial^2 f}{\partial\eta^2}\right] \tag{6.5.23}$$

文献[12]曾考虑到当相似变换后的方程应用到非相似区的情况时需要加以修正，并引进 $\alpha_H(\xi)$ 作为归一化参数，使得变换平面中边界层厚度不受非相似性影响而保持均匀，$0<\alpha_H(\xi)\leqslant 2$. 我们这里只介绍方法的要点，不考虑 $\alpha_H(\xi)$ 的因子.

将方程(6.5.23)在样条区间(η_{i-1},η_i)进行积分

$$[lf'']_{i-1}^{i}+\int_{i-1}^{i}ff''\mathrm{d}\eta+\beta\int_{i-1}^{i}\frac{\rho_e}{\rho}\mathrm{d}\eta-\beta\int_{i-1}^{i}(f')^2\mathrm{d}\eta=2\int_{i-1}^{i}\left(f'\frac{\partial f'}{\partial\ln\xi}-f''\frac{\partial f}{\partial\xi}\right)\mathrm{d}\eta \tag{6.5.24}$$

流动方向上对 ξ 的导数可用下列三点差分关系式表示

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\ln\xi}\right)_m=\mathrm{d}_0 p_m+\mathrm{d}_1 p_{m-1}+\mathrm{d}_2 p_{m-2} \tag{6.5.25}$$

式中

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}_0&=({}_m\Delta_{m-1}+{}_m\Delta_{m-2})/({}_m\Delta_{m-1}\cdot{}_m\Delta_{m-2})\\
\mathrm{d}_1&=-({}_m\Delta_{m-2})/({}_m\Delta_{m-1}\cdot{}_{m-1}\Delta_{m-2})\\
\mathrm{d}_2&=({}_m\Delta_{m-1})/({}_m\Delta_{m-2}\cdot{}_{m-1}\Delta_{m-2})\\
{}_m\Delta_{m-1}&=\ln\xi_m-\ln\xi_{m-1}
\end{aligned}$$

利用上式，方程(6.5.24)中的几个积分项展开如下

$$\int_{i-1}^{i}ff''\mathrm{d}\eta=[ff']_{i-1}^{i}-\int_{i-1}^{i}(f')^2\mathrm{d}\eta$$

$$\int_{i-1}^{i}f'\frac{\partial f'}{\partial\ln\xi}\mathrm{d}\eta=\int_{i-1}^{i}f'(\mathrm{d}_0 f_m'+\mathrm{d}_1 f_{m-1}'+\mathrm{d}_2 f_{m-2}')\mathrm{d}\eta$$

$$\begin{aligned}
\int_{i-1}^{i}f''\frac{\partial f}{\partial\ln\xi}\mathrm{d}\eta&=\left[f'\frac{\partial f}{\partial\ln\xi}\right]_{i-1}^{i}-\int_{i-1}^{i}f'(\mathrm{d}_0 f_m'+\mathrm{d}_1 f_{m-1}'+\mathrm{d}_2 f_{m-2}')\mathrm{d}\eta\\
&=[f'(\mathrm{d}_0 f_m+\mathrm{d}_1 f_{m-1}+\mathrm{d}_2 f_{m-2})]_{i-1}^{i}-\int_{i-1}^{i}f'(\mathrm{d}_0 f_m'\\
&\quad+\mathrm{d}_1 f_{m-1}'+\mathrm{d}_2 f_{m-2}')\mathrm{d}\eta
\end{aligned}$$

将这些展开式代回方程(6.5.24)，得

$$\begin{aligned}
&[lf'']_{i-1}^{i}+(1+2\mathrm{d}_0)[ff']_{i-1}^{i}+\beta\int_{i-1}^{i}\frac{\rho_e}{\rho}\mathrm{d}\eta-(1+\beta+4\mathrm{d}_0)\int_{i-1}^{i}(f')^2\mathrm{d}\eta\\
&=4\int_{i-1}^{i}f'(\mathrm{d}_1 f_{m-1}'+\mathrm{d}_2 f_{m-2}')\mathrm{d}\eta-2[f'(\mathrm{d}_1 f_{m-1}+\mathrm{d}_2 f_{m-2})]_{i-1}^{i}
\end{aligned} \tag{6.5.26}$$

关于$\int_{i-1}^{i}(f')^2\mathrm{d}\eta$的展开式，令$p$代表$f'$，$\partial G/\partial\eta$代表$f'p$，则

$$\int_{i-1}^{i}f'f'\mathrm{d}\eta=\int_{i-1}^{i}f'p\mathrm{d}\eta=\int_{i-1}^{i}\frac{\partial}{\partial\eta}(G)\mathrm{d}\eta=[G]_i-[G]_{i-1}$$

现将$[G]_{i-1}$在i点展开，并注意

$$[G]'=[f'p],[G]''=[f'p]'\cdots$$

$$\begin{aligned}[G]_{i-1}&=[G]_i-[G]'_i\Delta\eta+[G]''_i\Delta\eta^2/2!+\cdots\\&=[G]_i-[f_i'p_i]\Delta\eta/1!+[f_i'p_i]'\Delta\eta^2/2!-[f_i'p_i]''\Delta\eta^3/3!+\cdots\\&=[G]_i-[f_i'p_i]\Delta\eta/1!+(f_i'p_i'+f_i''p_i)\Delta\eta^2/2!-(f_i'p_i''+2f_i''p_i'\\&\quad+f_i'''p_i)\Delta\eta^3/3!+\cdots\end{aligned}$$

将此式代入

$$\int_{i-1}^{i}f'p\mathrm{d}\eta=[G]_i-[G]_{i-1}$$

$$\begin{aligned}\int_{i-1}^{i}f'p\mathrm{d}\eta=&(f_i'p_i)\Delta\eta-(f_i'p_i'+f_i''p_i)\frac{\Delta\eta^2}{2!}\\&+(f_i'p_i''+2f_i''p_i'+f_i'''p_i)\frac{\Delta\eta^3}{3!}\\&-(f_i'p_i'''+3f_i''p_i''+3f_i'''p_i'+f_i''''p_i)\frac{\Delta\eta^4}{4!}\\&+(4f_i''p_i'''+6f_i'''p_i''+4f_i''''p_i')\frac{\Delta\eta^5}{5!}\\&-(10f_i'''p_i'''+10f_i''''p_i'')\frac{\Delta\eta^6}{6!}\\&+20f_i''''p_i'''\Delta\eta^7/7!\end{aligned}\tag{6.5.27}$$

所有大于f_i''''，p_i'''的导数均被忽略.

利用方程(6.5.21)，经整理后，方程(6.5.27)可写成为

$$\int_{i-1}^{i}f'p_i\mathrm{d}\eta=f_i'X_1+f_i''X_2+f_i'''X_3+f_{i-1}'''X_4\tag{6.5.28}$$

式中，$p_i=f_i'$，且有

$$X_1=\Delta\eta\left(p_i-p_i'\frac{\Delta\eta}{2}+p_i''\frac{\Delta\eta^2}{8}+p_{i-1}''\frac{\Delta\eta^2}{24}\right)$$

$$X_2=-\Delta\eta^2\left(\frac{p_i}{2}-p_i'\frac{\Delta\eta}{3}+p_i''\frac{11\Delta\eta^2}{120}+p_{i-1}''\frac{\Delta\eta^2}{30}\right)$$

$$X_3=\Delta\eta^3\left(\frac{p_i}{8}-p_i'\frac{11\Delta\eta}{120}+p_i''\frac{11\Delta\eta^2}{420}+p_{i-1}''\frac{5\Delta\eta^2}{504}\right)$$

$$X_4 = \Delta\eta^3\left(\frac{p_i}{24} - p_i'\frac{\Delta\eta}{30} + p_i''\frac{5\Delta\eta^2}{504} + p_{i-1}''\frac{\Delta\eta^2}{252}\right)$$

类似地有

$$\int_{i-1}^{i} f'(d_1 f_{m-1}' + d_2 f_{m-2}')d\eta = f_i'Z_1 + f_i''Z_2 + f_i'''Z_3 + f_{i-1}'''Z_4 \quad (6.5.29)$$

式中，Z_1，Z_2，…分别类似于 X_1，X_2，…，但其中 f_i'，f_i''，…分别用$(d_1 f_{m-1}' + d_2 f_{m-2}')$，$(d_1 f_{m-1}'' + d_2 f_{m-2}'')$，…代替.

$\frac{\rho_e}{\rho}$的积分，可以将 ρ_e/ρ 在 i 和 $i-1$ 之间作三次方近似后再积分而得，即

$$\int_{i-1}^{i} \frac{\rho_e}{\rho}d\eta = \left(\frac{\rho_e}{\rho_i} + \frac{\rho_e}{\rho_{i-1}}\right)\frac{\Delta\eta}{2} + \left(\frac{\rho_e\rho_i'}{\rho_i^2} - \frac{\rho_e\rho_{i-1}'}{\rho_{i-1}^2}\right)\frac{\Delta\eta^2}{12} \quad (6.5.30)$$

现在把方程(6.5.28)～(6.5.30)代入方程(6.5.26)，得

$$\begin{aligned}&[lf'' + f'\{(1+d_0)f + d_1 f_{m-1} + d_2 f_{m-2}\}]_{i-1}^{i}\\&\quad + \beta\left[\left(\frac{\rho_e}{\rho_i} + \frac{\rho_e}{\rho_{i-1}}\right)\frac{\Delta\eta}{2} + \left(\frac{\rho_e\rho_i'}{\rho_i^2} - \frac{\rho_e\rho_{i-1}'}{\rho_{i-1}^2}\right)\frac{\Delta\eta^2}{12}\right]\\&\quad - (1+\beta)[f_i'X_1 + f_i''X_2 + f_i'''X_3 + f_{i-1}'''X_4]\\&\quad - 2[f_i'Z_1 + f_i''Z_2 + f_i'''Z_3 + f_{i-1}'''Z_4] = 0\end{aligned} \quad (6.5.31)$$

其中边界条件为

$$\left.\begin{aligned}f(\xi,0) = 0,\quad f'(\xi,0) = 0\\ f'(\xi,\eta_e) = 1,\quad f''(\xi,\eta_e) = 0\end{aligned}\right\} \quad (6.5.32)$$

对能量方程和组元方程，同样可以建立类似的代数方程式. 这些代数方程可用一般的牛顿-拉夫森(Newton-Raphson)迭代求解. 详细求解过程可参阅文献[12]、[13].

第 7 章　辐射气体动力学和表面温度

7.1 引　　言

与其他物质一样，气体在高温下以电磁辐射形式发射能量. 这种热辐射起因于两种原因：一是气体的原子或分子从高能级向低能级跃迁；二是涉及自由电子的跃迁. 逆过程也能发生，当气体吸收辐射能时会产生从低能级向高能级的跃迁. 因此，气体发射和吸收的辐射能不是由连续光谱组成的，而只限于一定的能带内. 在平衡条件下，气体在每一频率上吸收的能量刚好平衡它所发射的能量. 当不是这种情形时，气体则处于辐射非平衡状态. 对空气而言，产生热辐射的最小临界温度约为 10 000 K.

辐射传热以光速传播，它既有波的性质，又有类似粒子的性质. 研究辐射换热较多利用其波动特性，而不大用粒子特性. 通常把波长处于 0.1 μm 至 100 μm 之间的辐射称为热辐射. 辐射频率 ν 与波长 λ 的关系是 $\lambda\nu=c$，这里 c 为光速.

在有热辐射的流动中，流体元将因放射而损失能量，也因吸收而获得能量，因此，这样的流场是非绝热的. 在第 4～6 章中将单位质量气体的总焓 $h_0=h+\frac{1}{2}V^2$ 视为常数，本章在计及热辐射的情况下，h_0 是变量. 另外，对物面传热而言，除了物面边界层向物面传热 q_w 之外，还有向物面的辐射传热 q_R，因此，气体向物面的总热通量 q_b 为

$$q_b = q_w + q_R \tag{7.1.1}$$

式中，q_w 包括热传导和扩散效应.

通常热辐射与流体流动之间是耦合的，即流场中流体元的辐射强度依赖于流体元的 ρ 和 T，而流体元的特性又受到辐射强度的影响，这就是所谓辐射——气体动力干扰效应，由此形成辐射气体动力学.

气体的辐射性质可分为下列两种情况：

1. **透明气体**　凡是不发光的气体、惰性气体和具有对称结构的双原子气体，诸如氧气、氮气、氢气等，可视为透明气体. 这种气体的性质是只放射而不吸收辐射能，也就是说，这种气体将辐射能放射给周围环境.

2. **自吸收气体**　像多原子气体、水和具有不对称结构的气体，诸如一氧化碳以及碳氢化合物的燃烧产物等均为自吸收气体. 这种气体的性质是既放射又吸收辐射能，也就是说，这种气体向周围环境放射辐射能的同时，自身又捕获来自周围环境的辐射能，故又称放射-吸收气体.

显然，气体的辐射性质对流动分析有重要作用. 例如，对自吸收气体而言，其特性可视为椭圆型的. 这是因为下游流体元放射的辐射能可被上游流体元所吸收，尽管流动本身是超声速无黏流（即双曲型流动），然而，由于辐射能可向上游传递，这种情况在数学上是椭圆型特性. 因此，自吸收气体的流动一般需采用时间推进方法进行计算. 对透明气体而言，不会出现向上游的影响，仅需考虑当地辐射热的放射.

讨论辐射热通量的计算方法是本章的一个主题. 另外，当流场温度极高时，还会出现高温气流与飞行器表面材料的相互作用. 这种物化现象不仅改变了边界层结构，而且烧蚀产物会与边界层内的气体发生化学反应. 因此，讨论质量引射边界层和计及气动加热、辐射传热与质量引射情况下高速飞行器表面温度的计算方法是本章的又一个主题.

7.2　辐射热通量的计算方法

7.2.1　辐射强度和辐射热通量

辐射强度和辐射通量是气体辐射传热的两个基本量. 先讨论辐射强度的定义. 在辐射气体中取任一位置 P，通过 P 点给定任一方向 r（见图 7.1）. 在 P 点取与 r 相垂直的面元 $\mathrm{d}A$，绕 r 的立体角（solid angle）为 $\mathrm{d}\omega$. 令 $\mathrm{d}E'$ 为 $\mathrm{d}t$ 时间间隔内在 $\nu \sim \nu+\mathrm{d}\nu$ 频率区间通过面元 $\mathrm{d}A$ 向 $\mathrm{d}\omega$ 中所有方向传递的辐射能，那么，其辐射强度 I_ν

定义为

$$I_\nu = \lim_{dA, d\omega, d\nu, dt \to 0} \left(\frac{dE'}{dA d\omega d\nu dt} \right) \tag{7.2.1}$$

这就是辐射气体中 P 点处单位时间单位频率单位实角通过垂直于 r 的单位面积向 r 方向传递的辐射能. 显然, I_ν 在性质上具有方向性. 因此, 指出 P 点的辐射强度必须说明是什么方向的强度.

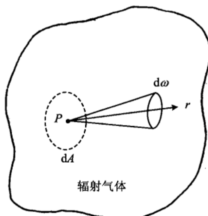


图 7.1 辐射强度的说明

我们将从所有方向来的辐射强度所产生的单位频率每秒钟通过单位面积的能量定义为单位频率的辐射热通量 q_ν, 则有

$$q_\nu = \int_\omega I_\nu \cos\theta d\omega \tag{7.2.2}$$

式中, θ 为任意方向与垂直于面元 dA 的单位法向矢量 $\boldsymbol{n}$ 之间的夹角(见图 7.2). 若将辐射强度的方向变量写为 $I_\nu = I_\nu(\theta, \varphi)$, 利用图 7.2 的几何关系, 立体角 $d\omega$ 可定义为面积 $d\sigma$ 除以 L^2, 即

$$d\omega = \frac{d\sigma}{L^2} = \frac{(Ld\theta)(L\sin\theta d\varphi)}{L^2} = \sin\theta d\theta d\varphi \tag{7.2.3}$$

这样, 式(7.2.2)可写成

$$q_\nu = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\nu(\theta, \varphi) \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi \tag{7.2.4}$$

那么, 总的辐射热通量 q 为对全部频率的积分, 则有

$$q = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\nu(\theta, \varphi) \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi d\nu \tag{7.2.5}$$

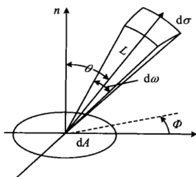


图 7.2　辐射热通量的说明

我们知道，物理学中其频率为 ν 和温度为 T 时的黑体辐射强度 B_ν 为

$$B_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2(e^{h\nu/(kT)} - 1)} \tag{7.2.6}$$

式中，h 为普朗克数，c 为光速，k 为玻尔兹曼常数.

7.2.2　辐射传热方程

图 7.3 表示一个自吸收辐射气体元，图中沿 s 方向的入射辐射强度为 I_ν. 气体元中因放射和吸收引起当地 I_ν 值的变化量分别为

$$\text{放射的能量} = J_\nu \mathrm{d}s$$

$$\text{吸收的能量} = k_\nu I_\nu \mathrm{d}s$$

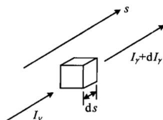


图 7.3　辐射输运方程的几何模型

其中，J_ν 为放射系数，k_ν 为吸收系数. 因此，I_ν 的净变化量为

$$\mathrm{d}I_\nu = J_\nu \mathrm{d}s - k_\nu I_\nu \mathrm{d}s$$

或

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}s} = J_\nu - k_\nu I_\nu \tag{7.2.7}$$

这是辐射传热方程的基本形式. 该式描述的是 I_ν 通过自吸收气体时随 s 的变化. $\mathrm{d}I_\nu/\mathrm{d}s$ 的量纲是每秒钟、单位频率、单位立体角通过单位体积的辐射能. 对全部频率和全部立体角积分就是由辐射引起的单位体积流体元在单位时间内当地辐射能的变化，即有

$$\nabla \cdot q_R = \int_0^\infty \int_{4\pi} \frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}s} \mathrm{d}\nu \mathrm{d}\omega = \int_0^\infty \int_{4\pi} J_\nu \mathrm{d}\nu \mathrm{d}\omega - \int_0^\infty \int_{4\pi} k_\nu I_\nu \mathrm{d}\nu \mathrm{d}\omega \tag{7.2.8}$$

因为流体元在所有方向的放射能是相等的，所以有

$$\int_0^{\infty}\int_{4\pi} J_\nu \mathrm{d}\nu \mathrm{d}\omega = 4\pi\int_0^{\infty} J_\nu \mathrm{d}\nu = 4\pi J \tag{7.2.9}$$

式中，J 为每秒钟单位体积的放射能，故方程(7.2.8)可写成

$$\nabla \cdot q_R = 4\pi J - \int_0^{\infty}\int_{4\pi} k_\nu I_\nu \mathrm{d}\nu \mathrm{d}\omega \tag{7.2.10}$$

这样，高温化学反应辐射黏性流体的能量方程可写成

$$\rho \frac{\mathrm{D}h}{\mathrm{D}t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \nabla \cdot \sum_i \rho_i C_{i\alpha} h_i - \nabla \cdot q_R + \frac{\mathrm{D}p}{\mathrm{D}t} + \Phi \tag{7.2.11}$$

式中，$\nabla \cdot q_R$ 为辐射热项，该项由辐射传热方程(7.2.10)给出.

如果气体为黑体，其辐射强度如式(7.2.6)所示. 这时，I_ν 是不变的，即 I_ν 不依赖于通过黑体的距离，并且 $I_\nu = B_\nu$. 因此，黑体的辐射传热方程变成

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}s} = 0 = J_\nu - k_\nu B_\nu$$

或

$$J_\nu = k_\nu B_\nu \tag{7.2.12}$$

在不计诱导放射的情况下，气体的放射与入射辐射的强度、放射气体是否是黑体无关. 因此，式(7.2.12)必然是辐射系数的一般结果，尽管周围的辐射介质可能不是黑体. 这样，辐射传热方程的一般形式可写成

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}s} = k_\nu B_\nu - k_\nu I_\nu \tag{7.2.13}$$

而方程(7.2.10)中的 J 一般可写为

$$J = \int_0^{\infty} k_\nu B_\nu \mathrm{d}\nu \tag{7.2.14}$$

7.2.3 辐射传热方程的解

根据气体的辐射性质，辐射传热方程的解可分为以下 3 种情况.

1. 透明气体的解

在透明辐射气体中任一位置 P 点处取一控制体，控制体的边界如图 7.4 所示. 现在，计算控制体内全部气体因辐射产生的通过控制体边界的辐射通量. 在控制体中考虑一无限小的体元 $\mathrm{d}\sigma$，该体元距 P 点处 $\mathrm{d}A$ 面元的距离为 r，r 与 $\mathrm{d}A$ 法向的夹角为 β. 由于透明气体不吸收辐射能，因此，每秒钟从 $\mathrm{d}\sigma$ 放射的通过 $\mathrm{d}A$ 面元的能量为

$$(J\mathrm{d}\sigma) \times \frac{\mathrm{d}A\cos\beta}{r^2}$$

其中，$J\mathrm{d}\sigma$ 为单位立体角的放射能，$\mathrm{d}A\cos\beta/r^2$ 为面元 $\mathrm{d}A$ 所拦截的立体角. 因此，对全部体积积分，并除以 $\mathrm{d}A$，可得 P 点处单位时间通过单位边界面积的辐射通量，即

$$q = \int_\sigma \frac{J\cos\beta}{r^2}\mathrm{d}\sigma = \frac{1}{4\pi}\int_\sigma \frac{E\cos\beta}{r^2}\mathrm{d}\sigma \tag{7.2.15}$$

式中，E 为单位时间单位体积透明辐射气体向所有方向放射的总能量，参看式(7.2.9)，有

$$E = 4\pi J \tag{7.2.16}$$

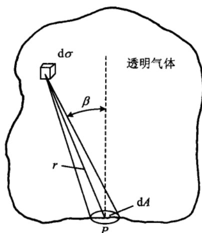


图 7.4　透明气体的计算模型

现在，考虑一个常特性(即 T 和 ρ 为常数)的均匀辐射气体层，该气体层是厚度为 δ 的无限大平层，在层中 E 是常量，其示意图见图 7.5. 考虑气体层中一无限小体元 $\mathrm{d}\sigma$，用球坐标表示，该体元的体积为

$$\mathrm{d}\sigma = r^2\sin\beta\mathrm{d}\beta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r \tag{7.2.17}$$

根据方程(7.2.15)，通过气体层右面的辐射通量为

$$q = \frac{E}{4\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{2\pi}\int_0^{\frac{\delta}{\cos\beta}} \frac{\cos\beta}{r^2} r^2\sin\beta\mathrm{d}r\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\beta$$

$$= \frac{E\delta}{2}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\beta\mathrm{d}\beta = \frac{1}{2}E\delta \tag{7.2.18}$$

这就是厚度为 δ 的无限大透明辐射气体层表面的辐射热通量.

以上的结果可近似应用于高超声速钝体驻点区的辐射加热，参看图 7.6. 钝体驻点区激波的脱体距离为 δ，相对于驻点而言，可将驻点区视为 $E=$常数的无限大

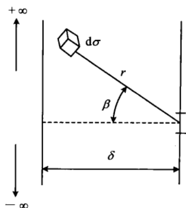


图 7.5 无限大透明气体层的图像

辐射气体层，其中，$E=E(\rho_s, T_s)$，ρ_s 和 T_s 是正激波波后的密度与温度. 如果驻点区的辐射气体为透明体，那么，钝体驻点的辐射热通量 $(q_R)_s$ 近似为

$$(q_R)_s = \frac{1}{2}E\delta \tag{7.2.19}$$

再假定激波脱体距离可由式(4.3.16)给出，即

$$\delta \approx \frac{R_b}{\rho_s/\rho_\infty}$$

代入式(7.2.19)，可得

$$(q_R)_s = \frac{1}{2}ER_b\left(\frac{\rho_\infty}{\rho_s}\right) \tag{7.2.20}$$

由该式可得出这样一个重要的结论：对透明辐射激波层而言，辐射传热与头部半径 R_b 成正比. 然而，第 6 章得到的驻点边界层传热为

$$(q)_s \propto \frac{1}{\sqrt{R_b}} \tag{7.2.21}$$

即与头部半径的平方根成反比. 由此可见，要减小气动加热，应增大 R_b；但要减小辐射加热，则应减小 R_b，两者是矛盾的. 因此，对于诸如再入轨道飞行器等高超声速飞行器而言，其头部半径 R_b 的设计需利用式(7.2.20)和(7.2.21)进行权衡.

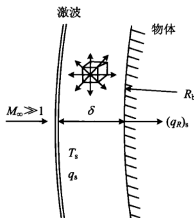


图 7.6 驻点区辐射气体的图像

2. 吸收气体的解

与透明气体相反，假定气体只吸收而不放射. 对于这种气体，根据方程(7.2.13)，有

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}s} = -k_\nu I_\nu \qquad (7.2.22)$$

在吸收气体中取任一控制体，如图 7.7 所示. 沿 s 方向，作用于控制体的入射辐射强度为 $I_{\nu1}$. 从控制体另一侧放射的辐射强度为 $I_{\nu2}$. 辐射沿 s 方向通过控制体的长度为 L. 对方程(7.2.22)积分，有

$$\int_{I_{\nu1}}^{I_{\nu2}} \frac{\mathrm{d}I_\nu}{I_\nu} = -\int_0^L k_\nu \mathrm{d}s \qquad (7.2.23)$$

假定气体具有常特性，即控制体中气体的吸收系数 k_ν 为常数，那么，式(7.2.23)积分后可得

$$I_{\nu2} = I_{\nu1}\mathrm{e}^{-k_\nu L} \qquad (7.2.24)$$

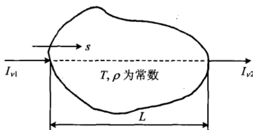


图 7.7　吸收气体的计算模型

如果气体为变特性，即控制体中气体的 T 和 P 值为变量，相应的 k_ν 也是变量，那么，式(7.2.23)积分后为

$$I_{\nu2} = I_{\nu1}\exp\left(-\int_0^L k_\nu \mathrm{d}s\right) \qquad (7.2.25)$$

这里，定义一个光学厚度 τ_ν，其表达式为

$$\tau_\nu \equiv \int_0^L k_\nu \mathrm{d}s \qquad (7.2.26)$$

那么，式(7.2.25)可改写成

$$I_{\nu2} = I_{\nu1}\mathrm{e}^{-\tau_\nu} \qquad (7.2.27)$$

3. 放射-吸收气体的解

以上讨论了放射气体和吸收气体的解，然而，一般气体都为变特性的放射-吸收气体，即气体既放射辐射热，又吸收辐射热，并且气体中 T 和 ρ 为变量，相应的吸

收系数 k_ν 也是变量. 在这种气体中取任一控制体,如图 7.8 所示. 令 $I_\nu(0)$是在控制体边界$s=0$处的入射辐射强度,现在要计算 $s=s_1$ 处 I_ν 的当地值. 在物理上,s_1 处的强度由两部分组成:(1) 入射辐射强度 $I_\nu(0)$减去从 $s=0$ 至 $s=s_1$ 之间被吸收的辐射强度;(2) 控制体中任一位置 s 处的放射辐射强度减去从 s 至 s_1 之间被吸收的辐射强度(包括 s_1 点自身). 下面进行定量分析.

根据式(7.2.13),有

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{k_\nu \mathrm{d}s} = B_\nu - I_\nu \tag{7.2.28}$$

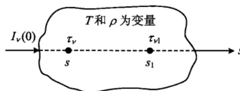


图 7.8 辐射-吸收气体的计算模型

由式(7.2.26)给出的光学厚度,其微分形式为

$$\mathrm{d}\tau_\nu = k_\nu \mathrm{d}s \tag{7.2.29}$$

那么,式(7.2.28)可写成

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}\tau_\nu} = B_\nu - I_\nu \tag{7.2.30}$$

这就是放射-吸收气体的辐射传热方程. 现在求该方程的通解. 假定方程(7.2.30)的解在形式上为

$$I_\nu = A(\tau_\nu)\mathrm{e}^{-\tau_\nu} \tag{7.2.31}$$

式中,A 为变系数,为 τ_ν 的函数. 对式(7.2.31)取微分,有

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}\tau_\nu} = -A\mathrm{e}^{-\tau_\nu} + \mathrm{e}^{-\tau_\nu}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}\tau_\nu} \tag{7.2.32}$$

将式(7.2.31)和(7.2.32)代入辐射传热方程(7.2.30),可得

$$\frac{\mathrm{d}I_\nu}{\mathrm{d}\tau_\nu} = B_\nu \mathrm{e}^{\tau_\nu} \tag{7.2.33}$$

令在 $s=0$ 处,$\tau_\nu=0$;在 $s=s_1$ 处,$\tau_\nu=\tau_{\nu1}$,积分式(7.2.33),有

$$A(\tau_{\nu1}) - A(0) = \int_0^{\tau_{\nu1}} B_\nu \mathrm{e}^{\tau_\nu}\mathrm{d}\tau_\nu \tag{7.2.34}$$

再由式(7.2.31),可得

$$A(\tau_{\nu1}) = I_\nu(\tau_{\nu1})\mathrm{e}^{\tau_{\nu1}} \tag{7.2.35}$$

和

$$A(0)=I_\nu(0) \tag{7.2.36}$$

将(7.2.35)和(7.2.36)代入式(7.2.34)，有

$$I_\nu(\tau_{\nu1})=I_\nu(0)\mathrm{e}^{-\tau_{\nu1}}+\int_0^{\tau_{\nu1}}B_\nu\mathrm{e}^{-(\tau_{\nu1}-\tau_\nu)}\mathrm{d}\tau_\nu \tag{7.2.37}$$

这就是方程(7.2.30)的通解. 右边的两项代表 s_1 处的强度是由两部分组成的，证实了我们在本小节开始时所作的分析.

现在考虑放射-吸收气体的一个无限大的平面层，如图 7.9 所示. 令 y 表示通过平面层的垂直距离，在下边界处，$y=0$；在上边界处，$y=L$. 在这两个位置处的光学厚度分别为 0 和 $\tau_{\nu2}$. 在平面层中，气体特性随 y 而变化. 再令 I_ν^+ 表示方向向下

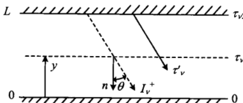


图 7.9　辐射-吸收气体平层的图像

的辐射强度，那么，$I_\nu^+(L)=I_\nu^+(\tau_{\nu2})$代表来自上边界向下的辐射强度. 该辐射强度可能是外界辐射进入平面层的，如果上边界为固壁，则为固壁放射出的能量. 现在要计算平面层中 y 位置处向下的辐射热通量. 在图 7.9 中，将沿强度方向测定的光学厚度记为 τ'_ν，那么，由通解(7.2.37)，可得

$$I_\nu(\tau'_\nu)=I_\nu(0)\mathrm{e}^{-\tau'_\nu}+\int_0^{\tau'_\nu}B_\nu(t)\mathrm{e}^{-(\tau'_\nu-t)}\mathrm{d}t \tag{7.2.38}$$

式中，$I_\nu(0)$为 $I_\nu'=0$ 处的强度，它位于平面层的上边界. t 为虚设的积分变量，其范围从 $0\sim\tau'_\nu$. 按惯例，τ_ν 总是垂直朝上的. 因此，τ'_ν 可用$(\tau_{\nu2}-\tau_\nu)/\cos\theta$ 给出，其中，τ_ν 为从平面层下边界垂直向上测定的. 这样，式(7.2.38)变成

$$I_\nu^+(\tau_\nu)=I_\nu^+(\tau_{\nu2})\exp\left[\frac{-(\tau_{\nu2}-\tau_\nu)}{\cos\theta}\right]+\int_{\tau_\nu}^{\tau_{\nu2}}B_\nu(t)\exp\left[\frac{-(t-\tau_\nu)}{\cos\theta}\right]\frac{\mathrm{d}t}{\cos\theta} \tag{7.2.39}$$

根据式(7.2.5)，y 位置处向下的辐射通量为

$$q^+=\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}}I_\nu^+\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\nu \tag{7.2.40}$$

令 $\mu=\cos\theta$，则 $\mathrm{d}(\cos\theta)=-\sin\theta\mathrm{d}\theta=\mathrm{d}\mu$. 另外，根据无限平面层的几何关系可知，$I_\nu$

与 φ 无关. 因此，式(7.3.40)变成

$$q^{+}=-2\pi\int_{0}^{\infty}\int_{1}^{0}I_{\nu}^{+}\mu\,\mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}\nu \tag{7.2.41}$$

式中，I_{ν}^{+} 为位置 y 和方向 μ 的函数，而 q^{+} 仅为 y 的函数. 将式(7.2.39)代入式(7.2.41)，可得

$$\begin{aligned}q^{+}=&2\pi\int_{0}^{\infty}\int_{0}^{1}I_{\nu}^{+}(\tau_{\nu 2})\exp\left[\frac{-(\tau_{\nu 2}-\tau_{\nu})}{\mu}\right]\mu\,\mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}\nu\\&+2\pi\int_{0}^{\infty}\int_{0}^{1}\int_{\tau_{\nu}}^{\tau_{\nu 2}}\frac{B_{\nu}(t)}{\mu}\exp\left[\frac{-(t-\tau_{\nu})}{\mu}\right]\mu\,\mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}t\end{aligned} \tag{7.2.42}$$

定义 n 阶指数函数的积分关系为

$$\xi_{n}(\omega)\equiv\int_{0}^{1}\mu^{n-2}\mathrm{e}^{-\omega/\mu}\mathrm{d}\mu$$

这样，式(7.2.42)可写成

$$q^{+}=2\pi\int_{0}^{\infty}I_{\nu}^{+}(\tau_{\nu 2})\xi_{3}(\tau_{\nu 2}-\tau_{\nu})\mathrm{d}\nu+2\pi\int_{0}^{\infty}\int_{\tau_{\nu}}^{\tau_{\nu 2}}B_{\nu}(t)\xi_{2}(t-\tau_{\nu})\mathrm{d}\nu\mathrm{d}t \tag{7.2.43}$$

这就是放射-吸收气体平面层中 y 位置处向下的辐射热通量. 其中，第 1 个积分是来自上表面并被 L 和 y 之间吸收衰减的辐射热通量，第 2 个积分是 L 和 y 之间当地气体放射在到达 y 平面之前被衰减的辐射热通量.

同样，可获得 y 平面向上的辐射热通量 q^{-}. 那么，y 平面处的净辐射热通量 $q=q^{+}+q^{-}$. 这样，对放射-吸收气体而言，能量方程(7.2.11)中的辐射项为

$$-\nabla\cdot q_{R}=-\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}y}=-4\pi J+2\pi\int_{0}^{\infty}k_{\nu}\int_{0}^{\tau_{\nu 2}}B_{\nu}(t)\xi_{1}(|\tau_{\nu}-t|)\mathrm{d}\nu\mathrm{d}t \tag{7.2.44}$$

7.3 再入飞行体辐射流场的计算

辐射气体动力学主要应用于行星进入大气层时的加热，特别是空间飞行器重返大气层时的加热. 当进入大气层的飞行体的速度超过 9 km/s 时，其驻点的辐射加热将等于或大于空气动力加热.

进行辐射气体动力学的计算，必须知道辐射气体的吸收系数 k_{ν} 值. 该值是温度、密度和频率的函数. 对多数气体而言，频率对 k_{ν} 的影响十分复杂，其细节可参看文献[1]，关于空气的辐射特性可参看文献[2].

作为辐射流场的实例，这里讨论钝体驻点区的黏性辐射流. 图 7.10是激波与物体之间的高温黏性辐射流. 假定流动处于当地热力学和化学平衡，驻点区为无限大的吸收-放射气体平面层，激波层中的特性在 y 方向是变化的. 在驻点附近，薄黏性激波层的控制方程[3]为

连 续 方 程　$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u r^j)+\frac{\partial}{\partial y}(K\rho v r^j)=0 \tag{7.3.1}$$

x向动量方程　$$\rho u\frac{\partial u}{\partial x}+K\rho v\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{\partial p}{\partial x}+K\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu\frac{\partial u}{\partial y}\right) \tag{7.3.2}$$

y向动量方程　$$\frac{\partial p}{\partial y}=0 \tag{7.3.3}$$

能 量 方 程　$$\rho u\frac{\partial h_0}{\partial x}+K\rho v\frac{\partial h_0}{\partial y}=K\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mu}{Pr^*}\frac{\partial h}{\partial y}\right)-K\frac{\partial q_R}{\partial y} \tag{7.3.4}$$

式中，$h_0=h+\frac{1}{2}(u^2+v^2)$，$K=1+\frac{y}{R_b}$，而

$$j=\begin{cases}0 & \text{二维流动}\\ 1 & \text{轴对称流动}\end{cases}$$

另外，Pr^* 是由式(1.4.22)定义的平衡普朗特数，它包含了扩散的影响. 方程(7.3.4)中的辐射项 $\partial q_R/\partial y$ 由式(7.2.44)给出.

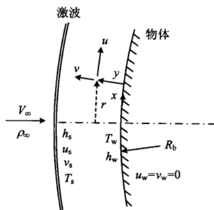


图 7.10　驻点流场辐射图像[1]

图 7.11 和图 7.12 以及表 7.1 是驻点区辐射激波层的计算结果. 计算条件是：头部半径 $R=1.22$ m，$V_\infty=15.25$ km/s，飞行高度为 58 km. 图 7.11 是驻点区静焓的分布曲线. 其中，上线(虚线)是不计辐射的静焓分布，下线(虚线)是将激波层视为透明气体的结果，中间的实线是自吸收辐射气体的静焓曲线. 由于辐射流场是非绝热的，

故气体的辐射必产生冷却效应，致使气体的焓值下降. 显然，透明气体的“辐射冷却”效应最强，而自吸收气体因在激波层中吸收了一定的辐射能，所以焓值要高于透明气体. 在上述条件下，驻点的气动加热和辐射传热的热通量示于表 7.1.

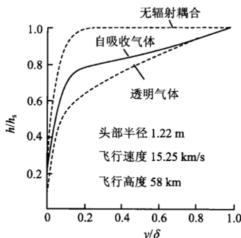


图 7.11　辐射对驻点区激波层和传热的影响[1]

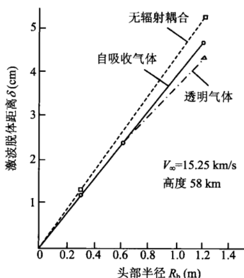


图 7.12　辐射对激波脱体距离的影响[1]

表 7.1　驻点热通量和激波脱体距离[1]

		驻点热通量[kJ/(m² · s)]		激波脱体距离
		辐射加热	气动加热	
不计辐射耦合		14 332	147.3	5.24 cm
考虑辐射耦合	透明气体	7 563	70.1	4.39 cm
	自吸收气体	11 243	59.3	4.69 cm

表中壁面驻点处的辐射热通量用式(7.2.43)计算. 显然，在这种高速飞行条件下，驻点的辐射热通量远大于驻点边界层的对流热通量. 表 7.1 中同时列出了辐射对激波脱体距离的影响. 由于激波层的辐射冷却效应，致使激波层中的密度升高，从而造成激波脱体距离减小. 图 7.12 是飞行器头部半径对激波脱体距离的影响. 随着 R_b 的增大，辐射对激波层的影响将增强.

7.4　高温气流与表面材料的相互作用

在气动热力学涉及的实际问题中，必然会出现高温气流与表面材料之间的相互作用. 正如第 1 章讨论高速飞行器为什么采用钝前缘时所指出的，在高温气流的作用下表面材料将熔化、燃烧或升华，为此，所有高速飞行器均需采取适当的热防护措施，以保证飞行器的安全. 研究防热技术、烧蚀机理及其计算方法一直是应用气动热力学研究的主题. 以下将讨论当前常用的热防护措施、质量引射边界层和计及烧蚀与辐射时表面温度的计算方法.

7.4.1　热防护措施

高超声速飞行器将遭受强烈的空气动力加热. 气动热的强度取决于飞行器外形、飞行姿态、飞行轨道以及飞行器的表面条件. 高超声速飞行器必须采用相应的热防护技术. 在非驻点区域通常采用非烧蚀耐热材料，特别是新型的陶瓷复合材料；在驻点或压缩拐角等高热率区域，则须采用特殊的防热措施，这些防热措施主要有以下 3 种：

1) **发汗冷却**　这种方法是通过多孔结构从固体内部把冷却剂注入外部热边

界层，见图 7.13(a). 冷却剂可以是气体或液体. 这种冷却方法比较复杂，它需要压力泵、冷却剂贮存器、控制器、分布导管和过滤器等设备. 其优点是可以保持多孔结构表面的完整性，对气动力特性基本没有影响. 缺点是制造工艺困难，很难保证多孔壁一直畅通，一旦孔被堵塞，会引起局部过热而导致材料的破坏. 另外增加了附加重量，故高速飞行器还难以采用. 目前，这种方法仅作为地面高温设备的热防护措施.

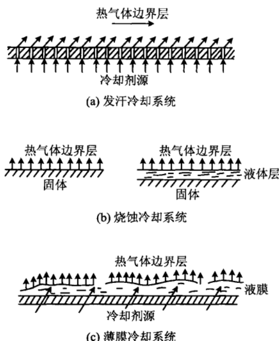


图 7.13　质量交换冷却系统

2) **烧蚀冷却**　烧蚀(Ablation)一词原来是天文物理学家研究陨石时所用. 陨石从宇宙空间以极高的速度(11～70 km/s)穿过大气层降落到地面的过程中，一方面受到空气分子的撞击，产生很大阻力，使它急剧减速，另一方面，表面周围的空气被强烈地压缩，产生很高的温度，足以使陨石表面熔融、氧化而被腐蚀. 现在人们已经将这种在炽热气体作用下，表面材料消失变形的现象，统称为烧蚀. 高速飞行器从外层空间再入大气层时，其速度与陨石的较低速度相当. 例如，卫星再入的驻点温度为 8 000 K 以上，现有材料都不能承受这样的高温. 但是，由于再入飞行器的受热时间较短，烧蚀防热就是利用短时间受热的特点，表面采用烧蚀材料，通过烧

蚀材料的熔(或热)解、燃烧和升华,见图 7.13(b),让绝大部分的热能由烧蚀材料吸收,使飞行器内壁保持可以允许的温度.烧蚀冷却的优点是通过质量交换和热量交换而自身进行调节.缺点是表面形状要发生改变,从而改变气动力特性;另外,烧蚀防热系统一般不能再次使用.由于烧蚀冷却比其他防热措施简单方便,目前,它已成功地作为再入飞行器的主要防热方法.

3) **薄膜冷却**　这种方法是将液体引射到表面形成薄膜,见图 7.13(c).这层覆盖在表面上的液体膜成为一层很好的隔热外套,它本身除了隔热作用外,还吸收蒸发热.薄膜冷却与发汗冷却一样,要求各种动力系统、调节系统和辅助设备.

以上 3 种冷却系统统称为质量交换冷却系统.三种方法的主要差别在于冷却剂的种类及其特性不同.质量交换冷却有两个降热作用:一是冷却剂或表面材料通过相变从边界层吸收部分热量;二是冷却剂或表面物质进入气体边界层,使边界层增厚从而降低了热流率,起到"热阻"作用.为了对这方面的问题作出分析,需要对引射边界层进行研究.

7.4.2　质量引射边界层的表面相容条件

在表面处,气体边界层与表面材料(或引射物质)之间的相互作用,必须遵循质量守恒和能量守恒定律,由此得出表面质量和能量的相容关系,为质量引射边界层提供了相应的边界条件.

1. 质量相容条件

在化学反应气体中,每个组元的浓度是变化的,这个变化受化学反应的制约.这个事实,可从组元连续方程中的化学生成项 $\dot{\omega}_i$ 看出.然而,在不发生核反应的情况下,化学反应气体中各个化学元素的质量浓度是不会改变的.化学反应系统中,组元浓度与元素浓度的关系式为

$$\widetilde{Y}_i = \sum_j r_{i,j} Y_j = \text{常数} \tag{7.4.1}$$

式中,$\widetilde{Y}_i$ 为 i 元素的质量比数,$r_{i,j}=M_i/M_j$ 为元素的分子量与组元分子量之比,Y_j 为含有 i 元素的组元.以 1 个由 O 元素和任意元素 E 组成的氧化反应系统为例,其反应式为



$$\mathrm{E} + \mathrm{O} \rightarrow \mathrm{EO} \tag{7.4.2}$$

该系统有 3 个组元,即 E,O 和 EO,组元质量比数分别为 $Y_\mathrm{E}=\rho_\mathrm{E}/\rho$,$Y_\mathrm{O}=\rho_\mathrm{O}/\rho$ 和 $Y_\mathrm{EO}=\rho_\mathrm{EO}/\rho$.利用关系式(7.4.1),元素 O 和 E 的质量比数为

$$\widetilde{Y}_\mathrm{O} = Y_\mathrm{O} + \frac{M_\mathrm{O}}{M_\mathrm{EO}} Y_\mathrm{EO} = \text{常数} \tag{7.4.3}$$

$$\widetilde{Y}_E = Y_E + \frac{M_E}{M_{EO}} Y_{EO} = 常数 \tag{7.4.4}$$

对式(7.4.1)取微分,则有

$$d\widetilde{Y}_i = \sum_j r_{i,j} dY_j = 0 \tag{7.4.5}$$

该式是化学反应气体中组元浓度变化的微分关系式.以式(7.4.3)为例,有

$$dY_O = -\frac{M_O}{M_{EO}} dY_{EO} \tag{7.4.6}$$

同样,组元化学生成率与元素生成率之间的关系式为

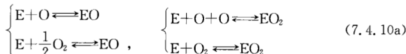
$$\widetilde{\omega}_i = \sum_j r_{i,j} \dot{\omega}_j = 0 \tag{7.4.7}$$

式中,$\widetilde{\omega}_i$ 为 i 元素的生成率,$\widetilde{\omega}_j$ 为含有 i 元素的组元质量生成率,由于系统中元素质量是守恒的,因此,其生成率为零.对于反应式(7.4.2),有

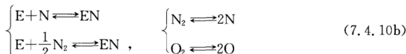
$$\dot{\omega}_O + \frac{M_O}{M_{EO}} \dot{\omega}_{EO} = 0 \tag{7.4.8}$$

$$\dot{\omega}_E + \frac{M_E}{M_{EO}} \dot{\omega}_{EO} = 0 \tag{7.4.9}$$

显然,当同时存在任意数目化学元素时,式(7.4.1)和(7.4.7)的关系式仍然适用.例如,若边界层中的气体是由氮和氧的原子和分子组成的,E是某种表面物质的引射组元(假定为纯组元),则在边界层中和表面处可能存在以下反应



$$\begin{cases} E+O \rightleftharpoons EO \\ E+\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons EO \end{cases}, \quad \begin{cases} E+O+O \rightleftharpoons EO_2 \\ E+O_2 \rightleftharpoons EO_2 \end{cases} \tag{7.4.10a}$$



$$\begin{cases} E+N \rightleftharpoons EN \\ E+\frac{1}{2}N_2 \rightleftharpoons EN \end{cases}, \quad \begin{cases} N_2 \rightleftharpoons 2N \\ O_2 \rightleftharpoons 2O \end{cases} \tag{7.4.10b}$$

在这种情况上,边界层中有8个组元,即 O_2, N_2, O, N, E, EO, EN 和 EO_2,但仅有3种元素,即O,N和E.利用式(7.4.1),各元素的质量比数分别为

$$\left.\begin{aligned} \widetilde{Y}_O &= Y_O + Y_{O_2} + \frac{M_O}{M_{EO}} Y_{EO} + \frac{2M_O}{M_{EO_2}} Y_{EO_2} \\ \widetilde{Y}_N &= Y_N + Y_{N_2} + \frac{M_N}{M_{EN}} Y_{EN} \\ \widetilde{Y}_E &= Y_E + \frac{M_E}{M_{EO}} Y_{EO} + \frac{M_E}{M_{EN}} Y_{EN} + \frac{M_E}{M_{EO_2}} Y_{EO_2} \end{aligned}\right\} \tag{7.4.11}$$

显然,元素质量比数$\widetilde{Y}_i$ 满足以下扩散方程

$$\rho u \frac{\partial \widetilde{Y}_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial \widetilde{Y}_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\rho \mathscr{D}_{12} \frac{\partial \widetilde{Y}_i}{\partial y}\right) \tag{7.4.12}$$

这个方程可以根据组元扩散方程(5.4.17b)和关系式(7.4.1)与(7.4.7)得到(忽略热扩散).

在表面处,除表面材料所含的化学元素外,不论化学反应发生与否,边界层内原有的任何化学元素垂直于表面的净质量流$(\rho_i v_i)_w$必须等于零.因此,若假定气体是有效二元扩散的混合物,则根据方程(7.4.12),对空气中的元素有如下关系

$$(\rho v \widetilde{Y}_i)_w - \left(\rho \mathscr{D}_{12} \frac{\partial \widetilde{Y}_i}{\partial y}\right)_w = 0 \tag{7.4.13}$$

式中,i=O,N.但对于表示表面材料的元素E,质量流与扩散流的关系为

$$(\rho v)_w = (\rho v)_w \widetilde{Y}_{Ew} - \left(\rho \mathscr{D}_{12} \frac{\partial \widetilde{Y}_E}{\partial y}\right)_w \tag{7.4.14}$$

方程(7.4.13)和(7.4.14)是在表面处的质量相容条件.

2. 表面能量平衡关系

在气体与固体(或液体)的交界面处,从气体边界层传给固体(或液体)表面的热流为(见式(5.5.12a))

$$-q_w = \left[\lambda_f \frac{\partial T}{\partial y} + \rho \mathscr{D}_{12} \sum h_i \frac{\partial Y_i}{\partial y}\right]_w \tag{7.4.15}$$

同时,焓在气体中以速率$(\rho v)_w h_w$(气)从交界面垂直传给气体,并在固体中以速率$(\rho v)_w h_{Ew}$(固)传向交界面,其中,h_w(气)$= \sum (Y_i h_i)_w$(参看图7.14).

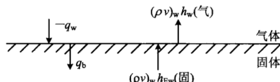


图 7.14　在气体与固体交界面处的能量平衡

因此,在气体-固体(或液体)交界面处的能量平衡关系为

$$q_b = -q_w - (\rho v)_w h_w(气) - (\rho v)_w h_{Ew}(固) \tag{7.4.16}$$

式中,q_b为传入材料内部的净热流.需要指出,这里气体边界层传热($-q_w$)是包含质量引射效应的壁面热通量,而在第6章得到的热流计算公式是不含质量引射的.式(7.4.16)就是表面处不计辐射热时的能量相容条件.

7.5 质量引射层流边界层

7.5.1 质量引射层流边界层方程组

具有质量引射的气体边界层方程组与没有质量引射的气体边界层方程组是相同的，但它们的边界条件有区别.

在相似坐标下的质量引射层流边界层的基本方程为式(6.2.6)、(6.2.7)和(6.2.9b).这里采用上一章中的“局部相似”简化假设，将方程中所有右端项都去掉，并忽略热扩散项，则有

扩散方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(\frac{l}{S_C}\frac{\mathrm{d}Y_i}{\mathrm{d}\eta}\right)+f\frac{\mathrm{d}Y_i}{\mathrm{d}\eta}+\frac{2\xi}{u_e^2 r^{2j}(\rho\mu)_{re}}\frac{\dot{\omega}_i}{\rho}=0 \tag{7.5.1}$$

动量方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(l\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}\right)+f\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}+\beta\left[\frac{\rho_e}{\rho}-\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\eta}\right)^2\right]=0 \tag{7.5.2}$$

能量方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[\frac{l}{Pr_f}\frac{\mathrm{d}g_f}{\mathrm{d}\eta}\right]+f\frac{\mathrm{d}g_f}{\mathrm{d}\eta}+\frac{u_e^2}{\left(h_f+\frac{1}{2}u^2\right)_e}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[l\left(1-\frac{1}{Pr_f}\right)\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\eta}\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}\right]$$

$$=\frac{2\xi}{u_e^2 r^{2j}(\rho\mu)_{re}}\frac{\sum_i\dot{\omega}_i h_i^0/\rho}{\left(h_f+\frac{1}{2}u^2\right)_e} \tag{7.5.3}$$

式中，冻结总焓的定义(参见式(6.3.20))为

$$g_f=\frac{h_f+\frac{1}{2}u^2}{\left(h_f+\frac{1}{2}u^2\right)_e}=\frac{h_{sf}}{(h_{sf})_e} \tag{7.5.4}$$

边界条件

在壁面处：

$$\left.\begin{array}{l} f'(0)=0,\quad f(0)=f_{\mathrm{w}}=\dfrac{-\sqrt{2\xi}}{(\rho\mu)_{\mathrm{re}}u_{\mathrm{e}}r^{j}}(\rho v)_{\mathrm{w}} \\ g(0)=g_{\mathrm{w}},\quad g_{\mathrm{f}}(0)=g_{\mathrm{fw}},\quad Y_i(0)=Y_{i\mathrm{w}} \end{array}\right\} \tag{7.5.5}$$

在外缘处：

$$\left.\begin{array}{l} f'(\infty)=1, g(\infty)=g_{\mathrm{f}}(\infty)=1 \\ \begin{cases} Y_i(\infty)=Y_{i\mathrm{e}}, & i=\text{空气组元} \\ Y_i(\infty)=0, & i=\text{非空气组元} \end{cases} \end{array}\right\} \tag{7.5.6}$$

质量比数 Y_i 在壁面处的边界条件受到表面质量相容关系式(7.4.13)和(7.4.14)的制约. 而质量相容关系式(7.4.13)和(7.4.14)在相似坐标中的形式为

$$(\rho v)_{\mathrm{w}}\widetilde{Y}_{i\mathrm{w}}=\frac{r^{j}u_{\mathrm{e}}(\rho\mu)_{\mathrm{re}}}{\sqrt{2\xi}}\frac{1}{Sc_{\mathrm{w}}}\left(\frac{\mathrm{d}\widetilde{Y}_i}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\mathrm{w}},\qquad i=\mathrm{O},\mathrm{N} \tag{7.5.7}$$

$$(\rho v)_{\mathrm{w}}(1-\widetilde{Y}_{\mathrm{Ew}})=\frac{r^{j}u_{\mathrm{e}}(\rho\mu)_{\mathrm{re}}}{\sqrt{2\xi}}\frac{1}{Sc_{\mathrm{w}}}\left[\frac{\mathrm{d}(1-\widetilde{Y}_{\mathrm{E}})}{\mathrm{d}\eta}\right]_{\mathrm{w}} \tag{7.5.8}$$

7.5.2 质量引射冻结边界层

这里我们考虑质量引射无化学反应(即惰性气体引射)的平板二组元层流边界层问题. 边界层内的流体(包括引射物质)性能参数可以是常数,也可以是变化的. 前者一般适用于低温同质引射的情况,后者适用于高温异质引射的情况.

1. 常特性边界层问题[4],[5]

假定引射组元的热力学特性和输运特性与来流的相同(即可认为是同质引射),并在整个边界层内这些流体特性参数保持不变. 因此,边界层方程组(7.5.1)～(7.5.3)可以简化为(忽略耗散项)

$$\frac{\mathrm{d}^2Y_{\mathrm{E}}}{\mathrm{d}\eta^2}+Scf\frac{\mathrm{d}Y_{\mathrm{E}}}{\mathrm{d}\eta}=0 \tag{7.5.9}$$

$$\frac{\mathrm{d}^3f}{\mathrm{d}\eta^3}+f\frac{\mathrm{d}^2f}{\mathrm{d}\eta^2}=0 \tag{7.5.10}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}\eta^2}+Prf\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta}=0 \tag{7.5.11}$$

边界条件(7.5.5)和(7.5.6)变为

在表面处：

$$\left.\begin{array}{l} f'(0)=0, f(0)=f_{\mathrm{w}}=-\dfrac{\sqrt{2}(\rho v)_{\mathrm{w}}}{\rho_{\mathrm{e}}u_{\mathrm{e}}}\sqrt{\dfrac{\rho_{\mathrm{e}}u_{\mathrm{e}}x}{\mu_{\mathrm{e}}}} \\ Y_{\mathrm{E}}(0)=Y_{\mathrm{Ew}}, \theta(0)=\dfrac{T_{\mathrm{w}}}{T_{\mathrm{e}}}=\theta_{\mathrm{w}} \end{array}\right\} \tag{7.5.12}$$

在外缘处：

$$f'(\infty)=1,\quad Y_E(\infty)=0,\quad \theta(\infty)=1 \tag{7.5.13}$$

此外，引射量$(\rho v)_w$（或 f_w）与壁面浓度及浓度梯度之间存在相容关系（式(7.5.8)），即

$$\frac{(\rho v)_w}{\rho_e u_e}\sqrt{\frac{\rho_e u_e x}{\mu_e}}=\frac{(dY_E/d\eta)_w}{\sqrt{2}Sc_w(1-Y_{Ew})} \tag{7.5.14}$$

从上式可看到一个重要特征：对于平板引射，引射到边界层内的引射量$(\rho v)_w$必须与$\sqrt{x}$成反比. 这个引射分布可用来估计所需的最小冷却量.

利用式(7.5.14)，在边界条件(7.5.12)和(7.5.13)下，方程(7.5.9)和(7.5.11)可以进行数值求解.

图7.15给出了各种不同引射量情况下的速度型. 从这个数值计算结果可以得到这样的结论：(1) 引射量的增加使速度边界层的厚度加厚，这将直接降低表面摩擦力和表面热流；(2) 随着引射量的增加，边界层速度型逐渐变成S形，由于这种形状的速度型是不稳定的，因此，质量引射有破坏稳定性的趋向；(3) 当

$$\frac{(\rho v)_w}{\rho_e u_e}\sqrt{\frac{\rho_e u_e x}{\mu_e}}=0.619$$

时，边界层"脱离"壁面，显然，在这种引射条件下边界层已遭到破坏，边界层方程已不能描述这种流场.

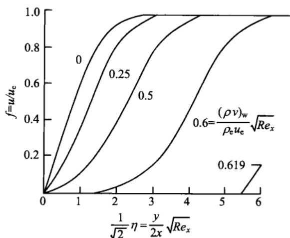


图7.15　质量引射对速度型的影响(平板-常特性)[4]中图4

空气引射对表面摩擦系数和努赛尔数的影响分别如图7.16和 7.17 所示. 可以看到,这些参数都随着引射量的增加而减小,并且当质量引射参量达到极限时,它们均趋于零.

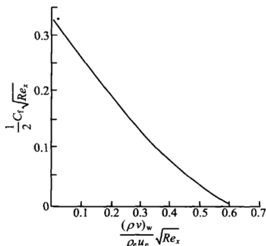


图 7.16　空气引射对局部摩阻的影响(平板-常特性)[4]中图5

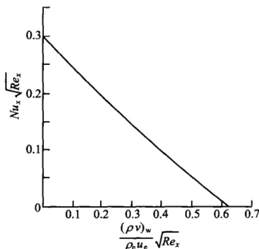


图 7.17　空气引射对局部 Nu 数的影响(平板-常特性)[5]

空气引射对恢复因子的影响见图 7.18. 它也随着引射量的增加而减小. 但没

有 Nu 数降低得那样显著. 在高超声速情况下,表面热流正比于 Nu 数和恢复温度的乘积. 因此,利用适当冷却剂可使热流大为降低.

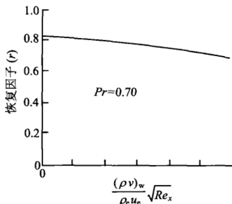


图 7.18 空气引射对恢复因子的影响(平板-常特性)[5]

2. 变特性边界层问题[5]

对于变特性问题,文献[5]对黏性系数和密度的乘积作了如下处理

$$l=\frac{\rho\mu}{\rho_e\mu_e}=\left(\frac{\rho_2\mu_2}{\rho_e\mu_e}\right)\left(\frac{\rho\mu}{\rho_2\mu_2}\right)=l_2 l' \tag{7.5.15}$$

式中,$l_2=\rho_2\mu_2/(\rho\mu)_e$ 为空气特性常数,l' 为混合物的 $\rho\mu$ 对空气的 $\rho_2\mu_2$ 之比,即

$$l'=\frac{\rho\mu}{\rho_2\mu_2}=\frac{\mu}{\mu_2}\left[1+\left(\frac{M_2}{M_1}-1\right)Y_1\right]^{-1} \tag{7.5.16}$$

式中,下标 1 和 2 分别表示引射组元和空气组元,Y_1 为引射组元的质量比数;M 为分子量,l' 对温度很不敏感,它仅是质量比数的函数.

利用这个关系,并假定 Sc 数仅为浓度的函数,可以从边界层方程(7.5.1)~(7.5.6)得到一组类似于方程(7.5.9)~(7.5.13),但略为复杂的方程. 根据以上假定,在动量方程和扩散方程中不再出现依赖于温度的项. 因此,动量方程和扩散方程可以联立求解,而与能量方程无关. 经过对一些数值计算结果的分析,发现对于任何一种气体,表面摩擦和表面热流都可以表示为 $\frac{(\rho v)_w}{\rho_e u_e}\sqrt{\frac{\rho_e u_e x}{\mu_e l^*}}$ 的函数,这里 l^* 为在参考温度 T^* 下由式(7.5.15)计数的特性常数 l,而 T^* 由下式决定

$$T^*=T_e+0.5(T_w-T_e)+0.22(T_{aw}-T_e) \tag{7.5.17}$$

式中,$T_{aw}=T_e+ru_e^2/2$ 为恢复温度,r 为恢复因子. 图 7.19~图 7.21 分别作出了一些气体引射时的表面摩擦系数比 C_f/C_{f0}、表面热流比 q_w/q_{w0} 和恢复因子比 r/r_0 的

结果. 其中,下标“0”表示无质量引射. 这些曲线可以得到以下线性关系式[5]

$$\frac{C_f}{C_{f0}} = 1 - 2.08\left[\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2}\left(\frac{\rho_w v_w}{\rho_e u_e}\right)\sqrt{\frac{Re_x}{l^*}}\right] \tag{7.5.18}$$

$$\frac{q_w}{q_{w0}} = 1 - 1.82\left[\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2}\left(\frac{\rho_w v_w}{\rho_e u_e}\right)\sqrt{\frac{Re_x}{l^*}}\right] \tag{7.5.19}$$

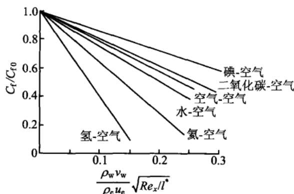


图 7.19　质量引射对表面摩阻系数的影响[4]中图17

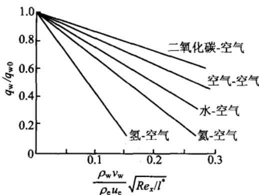


图 7.20　质量引射对表面传热的影响[5]

根据现有实验结果,对于空气引射,这个理论是合理的,但对氢或氦气引射,这个结果是粗糙的. 如果引射气体为多组元混合物时,作粗略估计,可用引射气体的平均分子量

$$\overline{M}_1 = 1/\sum_{i=\text{引射气体}} \frac{Y_i}{M_i}$$

代替 M_1 来计算.

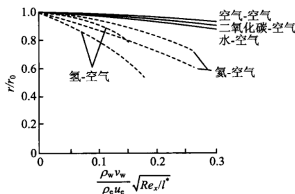


图 7.21 质量引射对恢复因子的影响[5]

7.5.3 催化壁面冻结边界层

1. 冻结边界层方程的解析解

为了考察流体特性、质量引射和化学反应对边界层传热的影响,这里假定边界层内是化学冻结的,所有反应只限制在壁面上进行. 这样,守恒方程中的化学生成项 $\dot{\omega}_i$ 可以略去,再略去动量方程中的压力梯度项和能量方程中的耗散项,并利用热焓表示的能量方程,从方程(7.5.1)~(7.5.3)可得到以下冻结边界守恒方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(\frac{l}{Sc}\frac{\mathrm{d}Y_i}{\mathrm{d}\eta}\right)+f\frac{\mathrm{d}Y_i}{\mathrm{d}\eta}=0 \tag{7.5.20}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(l\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta_2}\right)+f\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\eta^2}=0 \tag{7.5.21}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left(\frac{l}{Pr_f}\frac{\mathrm{d}g_f}{\mathrm{d}\eta}\right)+f\frac{\mathrm{d}g_f}{\mathrm{d}\eta}=0 \tag{7.5.22}$$

边界条件见式(7.5.5)和(7.5.6).

我们假定 $l=\bar{l}=$常数,$Z=\overline{Z}=$常数,其中,Z 代表 Pr_f 或 Sc 数. 因此,方程(7.5.20)~(7.5.22)可写为

$$\frac{\mathrm{d}^3\overline{f}}{\mathrm{d}\overline{\eta}^3}+\overline{f}\frac{\mathrm{d}^2\overline{f}}{\mathrm{d}\overline{\eta}^2}=0 \tag{7.5.23}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\bar{\beta}}{\mathrm{d}\bar{\eta}^2}+\bar{Z}\bar{f}\,\frac{\mathrm{d}\bar{\beta}}{\mathrm{d}\bar{\eta}^2}=0 \tag{7.5.24}$$

式中

$$Z=Sc,\qquad \bar{\beta}=\frac{Y_i-Y_{iw}}{Y_{ie}-Y_{iw}} \tag{7.5.25}$$

$$Z=Pr_{\mathrm{f}},\qquad \bar{\beta}=\frac{g_{\mathrm{f}}-g_{\mathrm{fw}}}{g_{\mathrm{fe}}-g_{\mathrm{fw}}} \tag{7.5.26}$$

$$\bar{\eta}=\frac{1}{\sqrt{2\bar{l}}}\eta,\qquad \bar{f}(\bar{\eta})=\sqrt{\frac{2}{\bar{l}}}f(\bar{\eta}) \tag{7.5.27}$$

边界条件

在壁面处：

$$\left.\begin{aligned}&\bar{f}(0)=\bar{f}_{\mathrm{w}}=-\frac{\sqrt{2\xi}}{(\rho\mu)_{\mathrm{re}}u_{\mathrm{e}}r^j}(\rho v)_{\mathrm{w}}\sqrt{\frac{2}{\bar{l}}}\\&\bar{f}'(0)=0,\qquad \bar{\beta}(0)=0\end{aligned}\right\} \tag{7.5.28}$$

在外缘处：

$$\bar{f}'(\infty)=2,\quad \bar{\beta}(\infty)=1 \tag{7.5.29}$$

根据边界条件(7.5.28)和(7.5.29)，对方程(7.5.24)进行积分给出

$$\bar{\beta}'(\bar{\eta},\bar{f}_{\mathrm{w}},\bar{Z})=\bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\mathrm{w}},\bar{Z})\exp\left(-\bar{Z}\int_0^{\bar{\eta}}\bar{f}\mathrm{d}\bar{\eta}\right) \tag{7.5.30}$$

$$\bar{\beta}(\bar{\eta},\bar{f}_{\mathrm{w}},\bar{Z})=\bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\mathrm{w}},\bar{Z})\int_0^{\bar{\eta}}\left[\exp\left(-\bar{Z}\int_0^{\bar{\eta}}\bar{f}\mathrm{d}\bar{\eta}\right)\right]\mathrm{d}\bar{\eta} \tag{7.5.31}$$

式中

$$\bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\mathrm{w}},\bar{Z})=1/\int_0^{\infty}\left[\exp\left(-\bar{Z}\int_0^{\bar{\eta}}\bar{f}\mathrm{d}\bar{\eta}\right)\right]\mathrm{d}\bar{\eta} \tag{7.5.32}$$

文献[6]对 $\bar{\beta}(\bar{\eta},\bar{f}_{\mathrm{w}},\bar{Z})$ 关于各种不同的 $\bar{f}_{\mathrm{w}}$ 和 $\bar{Z}$ 值作了数值计算，其结果列在表 7.2(a)～表 7.2(d). 表 7.2 中还列出了对应的 $\bar{\beta}'(\bar{\eta},\bar{f}_{\mathrm{w}},\bar{Z})$ 值. 为了方便起见，以下将 $\bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\mathrm{w}},\overline{Pr_{\mathrm{f}}})$ 记为 $\bar{\beta}'_{\mathrm{h}}(0)$，$\bar{\beta}(\bar{\eta},\bar{f}_{\mathrm{w}},\overline{Pr_{\mathrm{f}}})$ 记为 $\bar{\beta}_{\mathrm{h}}(\bar{\eta})$，$\bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\mathrm{w}},\overline{Sc})$ 记为 $\bar{\beta}_{\mathrm{c}}'(0)$，$\bar{\beta}(\bar{\eta},\bar{f}_{\mathrm{w}},\overline{Sc})$ 记为 $\bar{\beta}_{\mathrm{c}}(\bar{\eta})$.

现在，根据方程(7.5.30)，表面热流可写为

$$-q_{\mathrm{w}}=\frac{1}{Pr_{\mathrm{fw}}}\frac{r^j(\rho\mu)_{\mathrm{re}}u_{\mathrm{e}}}{\sqrt{2\xi}}\left[\frac{\mathrm{d}h_{\mathrm{f}}}{\mathrm{d}\eta}+Le_{\mathrm{f}}\sum h_i\,\frac{\mathrm{d}Y_i}{\mathrm{d}\eta}\right]_{\mathrm{w}} \tag{7.5.33}$$

而从方程(7.5.25)和(7.5.26)，表面浓度梯度和焓梯度有

$$\left(\frac{\mathrm{d}Y_i}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\mathrm{w}}=\frac{\bar{\beta}'_{\mathrm{c}}(0)}{\sqrt{2\bar{l}}}(Y_{ie}-Y_{iw}) \tag{7.5.34}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}h_f}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\mathrm{w}} = \frac{\bar{\beta}'_{\mathrm{h}}(0)}{\sqrt{2\bar{l}}}\left(h_{\mathrm{fe}} + \frac{1}{2}u_{\mathrm{e}}^2 - h_{\mathrm{fw}}\right) \tag{7.5.35}$$

因此，把式(7.5.34)和(7.5.35)代入式(7.5.33)，给出

$$-q_{\mathrm{w}} = \rho_{\mathrm{e}} u_{\mathrm{e}}\, St\left[\left(h_{\mathrm{fe}} + \frac{1}{2}u_{\mathrm{e}}{}^2 - h_{\mathrm{fw}}\right)\right] + \left[Le_{\mathrm{f}}\,\frac{\bar{\beta}'_{\mathrm{c}}(0)}{\bar{\beta}'_{\mathrm{h}}(0)}\sum h_{i\mathrm{w}}(Y_{i\mathrm{e}} - Y_{i\mathrm{w}})\right] \tag{7.5.36}$$

式中

$$\rho_{\mathrm{e}} u_{\mathrm{e}} St = \frac{r^j(\rho\mu)_{\mathrm{e}} u_{\mathrm{e}}}{\sqrt{2\xi}}\,\frac{\bar{\beta}'_{\mathrm{h}}(0)}{Pr_{\mathrm{fw}}\sqrt{2\bar{l}}} \tag{7.5.37}$$

为质量引射情况下的传热系数. 在质量引射情况下，相似变换坐标中的参考条件 re 选取外缘条件为合适. 现在，根据表 7.2 中的$\bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\mathrm{w}},\overline{Pr}_{\mathrm{f}})$值就能算出传热系数 $\rho_{\mathrm{e}}u_{\mathrm{e}}St$ 值.

在质量引射边界层问题研究中，为了便于分析，通常引进 3 个引射参数 B, B_1 和 B_{10}，它们分别定义为

$$B = \frac{(\rho v)_{\mathrm{w}}}{\rho_{\mathrm{e}} u_{\mathrm{e}} C_M} \tag{7.5.38}$$

$$B_1 = \frac{(\rho v)_{\mathrm{w}}}{\rho_{\mathrm{e}} u_{\mathrm{e}} St} \tag{7.5.39}$$

$$B_{10} = \frac{(\rho v)_{\mathrm{w}}}{\rho_{\mathrm{e}} u_{\mathrm{e}} St^0} \tag{7.5.40}$$

式中

$$\rho_{\mathrm{e}} u_{\mathrm{e}} C_M = \frac{r^j(\rho u)_{\mathrm{e}} u_{\mathrm{e}}}{\sqrt{2\xi}}\,\frac{\bar{\beta}'_{\mathrm{c}}(0)}{Sc_{\mathrm{w}}\sqrt{2\bar{l}}} \tag{7.5.41}$$

称为传质系数，$\rho_{\mathrm{e}}u_{\mathrm{e}}St^0$ 为无质量引射的传热系数.

对于如式(7.4.10)所表示的有 8 个组元的质量引射边界层，由方程(7.5.7)和(7.5.8)，表面浓度的关系式可写作

$$\tilde{Y}_{i\mathrm{w}} = \frac{\tilde{Y}_{i\mathrm{e}}}{1+B}, \quad i = \mathrm{O,N} \tag{7.5.42}$$

$$\tilde{Y}_{\mathrm{Ew}} = \frac{B}{1+B} \tag{7.5.43}$$

一旦引射参数 B 确定后，表面组元质量比数 $Y_{i\mathrm{w}}$ 可通过表面化学特性求解.

2. 质量引射对传质、传热的影响

引射对传质和传热的影响，不论在理论上或实验上都已做了大量工作，得出了许多形式上有差别、但结果大致相同的关系式(见表 7.3). 表中，M_1 为引射气体分子量，M_2 为空气分子量.

表 7.2(a)　$\bar{\beta}_z$ 与 $\bar{\beta}'_z$ 值($-\bar{f}_w=0.25$)[5]

$$\begin{cases}\bar{\beta}''+\bar{Z}\bar{f}\bar{\beta}'=0\\ \bar{f}'''+\bar{f}\bar{f}''=0\end{cases}\quad \begin{cases}\bar{\beta}(0)=0\\ \bar{f}'(0)=0\end{cases}\quad \begin{cases}\bar{\beta}(\infty)=1\\ \bar{f}'(\infty)=2\end{cases}$$

$\bar{\eta}=\eta/\sqrt{2l}$	$\bar{Z}=0.6$		$\bar{Z}=0.72$		$\bar{Z}=1.0$		$\bar{Z}=2.0$		$\bar{Z}=5.0$	
	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$
0	0	0.310 8	0	0.323 4	0	0.346 0	0	0.373 5	0	0.340 7
0.2	0.089 4	0.320 0	0.093 4	0.334 9	0.100 3	0.363 3	0.111 7	0.411 7	0.111 4	0.434 6
0.4	0.181 3	0.327 9	0.190 0	0.344 9	0.205 3	0.378 4	0.234 0	0.446 5	0.251 0	0.532 5
0.6	0.275 0	0.332 7	0.288 8	0.350 9	0.313 8	0.387 6	0.364 6	0.468 7	0.416 0	0.600 9
0.7	0.322 2	0.333 3	0.338 7	0.351 7	0.368 8	0.388 9	0.431 6	0.471 7	0.503 6	0.610 6
0.8	0.369 4	0.332 5	0.388 6	0.350 7	0.423 7	0.387 2	0.498 5	0.467 8	0.591 3	0.598 1
1.0	0.462 9	0.325 6	0.487 1	0.342 0	0.531 7	0.374 0	0.627 9	0.436 3	0.752 4	0.502 5
1.2	0.553 3	0.310 9	0.581 8	0.323 5	0.633 9	0.346 2	0.743 9	0.373 8	0.875 1	0.341 4
1.4	0.638 3	0.287 9	0.669 8	0.295 0	0.726 2	0.304 6	0.838 5	0.289 4	0.949 6	0.180 0
1.6	0.715 8	0.257 5	0.748 4	0.258 1	0.805 2	0.252 9	0.908 0	0.199 5	0.984 4	0.071 05
1.8	0.783 8	0.221 6	0.815 7	0.215 5	0.868 8	0.196 9	0.953 3	0.120 9	0.996 4	0.020 33
2.0	0.841 1	0.182 9	0.870 6	0.171 2	0.916 8	0.143 0	0.979 0	0.063 81	0.999 4	0.004 111
2.2	0.887 5	0.144 5	0.913 1	0.129 0	0.950 5	0.096 56	0.991 7	0.029 08	0.999 9	0.000 576
2.4	0.923 4	0.109 1	0.944 3	0.092 05	0.972 4	0.060 42	0.996 8	0.011 39	1.000 0	0.000 055

续表

$\bar{\eta}=\eta/\sqrt{2l}$	$\bar{Z}=0.6$		$\bar{Z}=0.72$		$\bar{Z}=1.0$		$\bar{Z}=2.0$		$\bar{Z}=5.0$	
	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$
2.6	0.949 8	0.078 57	0.966 0	0.061 20	0.985 6	0.034 98	0.999 2	0.003 816		
2.8	0.968 5	0.054 00	0.980 2	0.039 59	0.993 0	0.018 72	0.999 8	0.001 093		
3.0	0.981 0	0.035 37	0.989 1	0.023 83	0.996 9	0.092 49	1.000 0	0.000 266 8		
3.2	0.989 0	0.022 09	0.994 3	0.013 55	0.998 7	0.004 221				
3.4	0.993 9	0.013 15	0.997 2	0.007 270	0.999 5	0.001 778				
3.6	0.996 8	0.007 472	0.998 7	0.003 689	0.999 8	0.006 930				
3.8	0.998 4	0.004 029	0.999 4	0.001 758	0.999 9	0.000 248				
4.0	0.999 2	0.002 066	0.999 7	0.000 789	1.000 0	0.000 081				
4.2	0.999 6	0.001 012	0.999 9	0.000 335						
4.4	0.999 8	0.000 477	1.000 0	0.000 136						
4.6	0.999 9	0.000 315								
4.8	1.000 0	0.000 00								

注：凡数值下有一划者为对应于 $f=0$ 处的值。

表 7.2(b)　$\bar{\beta}_z$ 与 $\bar{\beta}'_z$ 值($-\bar{f}_w=0.50$)

$\bar{\eta}=\eta/\sqrt{2\bar{l}}$	$\bar{Z}=0.6$		$\bar{Z}=0.72$		$\bar{Z}=1.0$		$\bar{Z}=2.0$		$\bar{Z}=5.0$	
	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$
0	0	0.233 3	0	0.234 9	0	0.232 6	0	0.197 5	0	0.089 56
0.2	0.068 0	0.247 6	0.068 8	0.252 3	0.069 2	0.256 9	0.061 8	0.240 8	0.032 8	0.147 0
0.4	0.140 1	0.261 9	0.142 4	0.269 8	0.145 4	0.282 0	0.136 8	0.290 4	0.086 0	0.234 6
0.6	0.216 1	0.275 1	0.220 8	0.286 2	0.228 6	0.306 1	0.226 3	0.342 0	0.168 5	0.353 2
0.8	0.295 5	0.285 8	0.303 2	0.299 6	0.318 2	0.326 2	0.329 8	0.388 3	0.287 2	0.485 3
1.0	0.377 4	0.292 4	0.388 7	0.307 9	0.412 4	0.338 8	0.444 4	0.419 0	0.440 2	0.586 9
1.1	0.418 0	0.293 6	0.432 0	0.309 5	0.460 6	0.341 2	0.504 4	0.425 0	0.525 5	0.608 1
1.2	0.460 4	0.293 3	0.475 4	0.309 0	0.508 8	0.340 5	0.564 3	0.423 2	0.610 9	0.601 8
1.4	0.542 6	0.287 1	0.561 3	0.301 2	0.603 8	0.328 6	0.680 7	0.394 1	0.769 7	0.503 5
1.6	0.622 0	0.273 0	0.643 8	0.283 5	0.693 3	0.302 1	0.784 2	0.333 2	0.888 5	0.330 9
1.8	0.696 3	0.251 1	0.720 0	0.256 5	0.773 4	0.262 8	0.867 2	0.252 1	0.957 6	0.164 9
2.0	0.763 4	0.222 5	0.787 8	0.221 9	0.841 1	0.214 9	0.926 6	0.168 6	0.987 7	0.060 30
2.2	0.821 8	0.189 4	0.845 4	0.182 9	0.894 8	0.164 3	0.963 9	0.098 00	0.997 4	0.015 76
2.4	0.870 4	0.154 5	0.891 9	0.143 2	0.934 4	0.117 0	0.984 4	0.049 97	0.999 6	0.002 882
2.6	0.909 3	0.120 5	0.927 7	0.106 3	0.961 7	0.077 30	0.994 1	0.021 81	1.000 0	0.000 363
2.8	0.938 9	0.089 72	0.953 8	0.074 60	0.979 1	0.049 29	0.998 1	0.008 164		
3.0	0.960 5	0.063 75	0.971 9	0.049 51	0.989 3	0.026 76	0.999 5	0.002 613		
3.2	0.975 5	0.432 0	0.983 7	0.031 03	0.994 9	0.013 99	0.999 9	0.000 714		
3.4	0.985 4	0.027 91	0.991 0	0.018 37	0.997 8	0.006 753	1.000 0	0.000 166		
3.6	0.991 7	0.017 18	0.995 3	0.010 26	0.999 1	0.003 008				
3.8	0.995 4	0.010 08	0.997 6	0.005 414	0.999 7	0.001 237				
4.0	0.997 6	0.005 641	0.998 9	0.002 697	0.999 9	0.000 470				
4.2	0.998 8	0.003 022	0.999 5	0.001 276	1.000 0	0.000 166 2				
4.4	0.999 4	0.001 523	0.999 8	0.000 561						
4.6	0.999 7	0.000 788	0.999 9	0.000 254						
4.8	0.999 9	0.000 300	1.000 0	0.000 080						
5.0	1.000 0	0.000 00								

表 7.2(c)　$\bar{\beta}_z$ 与 $\bar{\beta}'_z$ 值($-\bar{f}_w=0.75$)

$\bar{\eta}=\eta/\sqrt{2\bar{l}}$	$\bar{Z}=0.6$		$\bar{Z}=0.72$		$\bar{Z}=1.0$		$\bar{Z}=2.0$		$\bar{Z}=5.0$	
	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$
0	0	0.157 3	0	0.151 7	0	0.132 4	0	0.074 18	0	0.008 948
0.2	0.046 5	0.172 0	0.045 2	0.168 9	0.040 4	0.153 7	0.024 5	0.100 0	0.003 8	0.018 89
0.4	0.097 4	0.187 8	0.095 4	0.187 7	0.087 3	0.177 9	0.057 4	0.134 0	0.011 6	0.039 25
0.6	0.152 8	0.204 1	0.150 8	0.207 4	0.141 3	0.204 5	0.101 1	0.177 0	0.027 8	0.078 71
0.8	0.212 9	0.220 4	0.211 8	0.227 4	0.203 0	0.232 4	0.158 3	0.228 6	0.059 1	0.149 1
1.0	0.277 4	0.235 7	0.278 0	0.246 4	0.272 8	0.259 8	0.230 9	0.285 7	0.116 0	0.260 5
1.2	0.346 0	0.248 7	0.349 1	0.262 9	0.349 9	0.284 2	0.319 8	0.341 8	0.210 0	0.407 8
1.4	0.417 8	0.258 1	0.424 1	0.274 8	0.433 1	0.302 3	0.423 2	0.386 6	0.346 8	0.555 1
1.6	0.491 5	0.262 3	0.501 4	0.280 2	0.520 1	0.310 5	0.536 2	0.408 1	0.517 5	0.635 2
1.8	0.565 5	0.260 0	0.579 2	0.277 3	0.607 6	0.306 0	0.650 7	0.396 3	0.693 8	0.590 5
2.0	0.637 9	0.250 3	0.654 8	0.265 0	0.691 9	0.287 3	0.756 9	0.349 3	0.839 8	0.430 6
2.2	0.706 4	0.233 2	0.725 8	0.243 3	0.768 9	0.255 2	0.845 6	0.275 6	0.933 6	0.238 2
2.4	0.769 1	0.209 3	0.789 9	0.217 4	0.835 2	0.213 2	0.911 6	0.192 4	0.979 0	0.096 90
2.6	0.824 2	0.180 5	0.845 0	0.179 0	0.889 0	0.166 6	0.954 9	0.117 5	0.995 1	0.028 24
2.8	0.870 8	0.149 2	0.890 3	0.142 4	0.929 5	0.121 3	0.979 7	0.062 24	0.999 2	0.005 772
3.0	0.908 5	0.117 9	0.925 7	0.107 4	0.958 0	0.081 96	0.992 0	0.028 43	0.999 9	0.000 814
3.2	0.937 7	0.089 05	0.952 0	0.076 65	0.976 6	0.051 31	0.997 3	0.011 14	1.000 0	0.000 078
3.4	0.959 2	0.064 15	0.970 4	0.051 72	0.987 8	0.029 71	0.999 2	0.003 735		
3.6	0.974 3	0.044 08	0.982 6	0.032 97	0.994 1	0.015 96	0.999 8	0.001 069		
3.8	0.984 5	0.028 88	0.990 3	0.019 85	0.997 4	0.007 856	1.000 0	0.000 261		
4.0	0.991 0	0.018 04	0.994 8	0.011 28	0.998 9	0.003 585				
4.2	0.995 0	0.010 74	0.997 4	0.006 053	0.999 6	0.001 510				
4.4	0.997 4	0.006 090	0.998 8	0.003 066	0.999 9	0.000 587				
4.6	0.998 7	0.003 307	0.999 5	0.001 473	1.000 0	0.000 213				
4.8	0.999 4	0.001 711	0.999 8	0.000 668						
5.0	0.999 7	0.000 831	0.999 9	0.000 281						
5.2	0.999 9	0.000 430	1.000 0	0.000 127						
5.4	1.000 0	0.000 00								

表 7.2(d)　$\bar{\beta}_z$ 与 $\bar{\beta}'_z$ 值($-\bar{f}_w=1.0$)

$\bar{\eta}=\eta/\sqrt{2\bar{l}}$	$\bar{Z}=0.6$		$\bar{Z}=0.72$		$\bar{Z}=1.0$		$\bar{Z}=2.0$		$\bar{Z}=5.0$	
	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$
0	0	0.082 06	0	0.073 08	0	0.050 23	0	0.012 10	0	0.000 099 6
0.2	0.024 7	0.092 51	0.022 2	0.084 39	0.015 7	0.061 34	0.004 2	0.018 05	0.000 05	0.000 271 1
0.4	0.052 5	0.104 2	0.047 7	0.097 35	0.034 9	0.074 81	0.010 5	0.026 84	0.000 18	0.000 731 8
0.6	0.083 7	0.117 2	0.077 0	0.112 1	0.058 2	0.090 98	0.019 8	0.039 70	0.000 53	0.001 947
0.8	0.118 9	0.131 4	0.110 5	0.128 6	0.086 5	0.110 1	0.033 5	0.058 17	0.001 45	0.005 059
1.0	0.158 2	0.146 8	0.148 8	0.146 8	0.120 7	0.132 4	0.053 4	0.084 05	0.003 8	0.012 70
1.2	0.202 0	0.163 0	0.192 2	0.166 5	0.161 6	0.157 6	0.081 9	0.119 1	0.009 6	0.030 36
1.4	0.250 5	0.179 5	0.240 9	0.187 0	0.210 0	0.185 2	0.121 8	0.164 5	0.022 8	0.068 00
1.6	0.303 6	0.195 8	0.295 2	0.207 5	0.266 4	0.214 0	0.176 0	0.219 5	0.051 2	0.140 0
1.8	0.361 1	0.210 8	0.354 9	0.226 7	0.330 8	0.242 0	0.246 7	0.280 8	0.100 5	0.259 1
2.0	0.422 6	0.223 3	0.419 3	0.243 0	0.402 8	0.266 5	0.334 9	0.340 6	0.201 9	0.419 7
2.2	0.487 2	0.232 1	0.487 5	0.254 5	0.480 8	0.284 2	0.438 5	0.387 2	0.344 2	0.578 6
2.4	0.553 5	0.235 7	0.557 9	0.259 2	0.562 5	0.291 5	0.551 9	0.407 6	0.522 4	0.657 8
2.6	0.620 0	0.233 0	0.628 5	0.255 6	0.644 5	0.285 9	0.666 3	0.392 1	0.704 2	0.597 0
2.8	0.684 8	0.223 3	0.696 9	0.242 9	0.722 9	0.266 3	0.771 0	0.340 3	0.850 5	0.418 7
3.0	0.745 9	0.206 7	0.760 8	0.221 4	0.794 0	0.234 2	0.857 1	0.263 0	0.940 7	0.219 9
3.2	0.801 3	0.184 1	0.818 0	0.192 8	0.854 7	0.193 2	0.919 9	0.179 0	0.982 2	0.084 10
3.4	0.849 8	0.157 5	0.866 8	0.159 8	0.903 2	0.148 9	0.960 1	0.106 3	0.996 1	0.022 85
3.6	0.890 4	0.129 0	0.906 5	0.125 7	0.939 3	0.106 7	0.982 5	0.054 64	0.999 4	0.004 328

续表

$\bar{\eta}=\eta/\sqrt{2l}$	$\bar{Z}=0.6$		$\bar{Z}=0.72$		$\bar{Z}=1.0$		$\bar{Z}=2.0$		$\bar{Z}=5.0$	
	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$	$\bar{\beta}$	$\bar{\beta}'/\sqrt{2}$
3.8	0.923 0	0.101 0	0.937 2	0.093 75	0.964 3	0.070 99	0.993 3	0.024 17	0.999 9	0.000 563
4.0	0.948 0	0.075 49	0.959 8	0.066 12	0.980 4	0.043 71	0.997 8	0.009 163	1.000 0	0.000 050
4.2	0.966 2	0.053 84	0.975 4	0.044 07	0.989 9	0.024 89	0.999 4	0.002 970		
4.4	0.979 0	0.036 62	0.985 7	0.027 75	0.995 2	0.013 09	0.999 8	0.000 822		
4.6	0.987 4	0.023 75	0.992 1	0.016 50	0.997 9	0.006 357	0.000 0	0.000 194 0		
4.8	0.992 8	0.014 68	0.995 3	0.009 267	0.999 1	0.002 853				
5.0	0.996 1	0.008 647	0.997 9	0.004 910	0.999 7	0.001 181				
5.2	0.997 4	0.004 863	0.999 0	0.002 461	0.999 9	0.000 453				
5.4	0.999 0	0.002 597	0.999 6	0.001 160	1.000 0	0.000 159				
5.6	0.999 5	0.001 344	0.999 8	0.000 526						
5.8	0.999 8	0.000 698	0.999 9	0.000 203						
6.0	0.999 9	0.000 265	1.000 0	0.000 075						
6.2	1.000 0	0.000 000								

表 7.3　质量引射对传热系数的影响

公　　　式	文　献
$\frac{St}{St^0}=\frac{1}{1+\zeta B},\zeta=N\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{\alpha},0.67\leqslant N\leqslant 0.72,0.25\leqslant\alpha\leqslant 0.4$	[13]
$\frac{St}{St^0}=\frac{1}{1+\zeta B},\zeta=0.72\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/3}$	[5]
$\frac{St}{St^0}=1-0.72\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{0.25}B_{10}+0.13\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{0.5}B_{10}^2$　（驻点） $\frac{St}{St^0}=1-0.80\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{0.25}B_{10}+0.11\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{0.5}B_{10}^2$　（平板） $\frac{St}{St^0}=\frac{B}{B_{10}}$	[16]
$\frac{St}{St^0}=\frac{\ln(1+1.28B)}{1.28B}$　（石墨烧蚀）	[17]
$\frac{St}{St^0}=1-0.656B_{10}+0.0179B_{10}^2+0.0637B_{10}^3+0.0113B_{10}^4$（石墨烧蚀）	[18]

下面我们导出类似关系，并讨论输运特性对壁面传质、传热的影响.

传质系数和传热系数都与函数 $\bar{\beta}'(0,\bar{f}_w,\bar{Z})$ 有关，而根据表7.2，我们用以下线性关系可以很好地表示引射量 $-\bar{f}_w$ 对 $\bar{\beta}'(0,\bar{f}_w,\bar{Z})$ 的影响

$$\bar{\beta}'(0,\bar{f}_w,\bar{Z})=\bar{\beta}'(0,0,\bar{Z})-b\bar{Z}(-\bar{f}_w) \tag{7.5.44}$$

式中

$$b\doteq 0.940-0.345\bar{Z} \tag{7.5.45}$$

如果我们利用 $-f(0)$ 与 B 之间的关系（它由联立方程(7.5.28)和(7.5.38)求得），即

$$-\bar{f}_w=\frac{1}{Sc_w\bar{l}}\beta_c'(0)B \tag{7.5.46}$$

则方程(7.5.44)可写作

$$\frac{\bar{\beta}'(0,\bar{f}_w,\overline{Sc})}{\bar{\beta}'(0,0,\overline{Sc})}=\frac{1}{1+\zeta B} \tag{7.5.47}$$

式中

$$\zeta=\frac{b}{l} \tag{7.5.48}$$

因此，根据方程(7.5.41)，引射对传质的影响为

$$\frac{C_M}{C_M^0}=\frac{\sqrt{\bar{l}_0}}{\sqrt{\bar{l}}}\frac{(Sc_w)_0}{(Sc_w)}\frac{1}{1+\zeta B} \tag{7.4.49}$$

对于同质引射，$\bar{l}_0=\bar{l}$，$(Sc_w)_0=(Sc_w)$，则式(7.5.49)简化成

$$\frac{C_M}{C_M^0}=\frac{1}{1+\zeta B} \tag{7.5.50}$$

式中，对于空气，$Sc=0.5$，$\zeta=0.767/\bar{l}$.

另一方面，由式(7.5.37)和(7.5.41)，传热系数与传质系数之间有以下关系

$$\frac{C_M}{St}=Le_f\left(\frac{\bar{\beta}_c'(0)}{\bar{\beta}_h'(0)}\right)=Le_f^n \tag{7.5.51}$$

式中，指数 n 与引射量有关(见式(7.5.57)、(7.5.60)、(7.5.63)和(7.5.66)).

利用方程(7.5.51)，引射参数对传热系数的影响可由方程(7.5.49)得出

$$\frac{St}{St^0}=\frac{\sqrt{\bar{l}_0}}{\sqrt{\bar{l}}}\frac{(Sc_w)_0}{Sc_w}\frac{1}{1+\zeta B}(Le_f)^{\frac{2}{3}-n} \tag{7.5.52}$$

同样，对于同质引射，方程(7.5.52)成为

$$\frac{St}{St^0}=\frac{1}{1+\zeta B}(Le_f)^{\frac{2}{3}-n} \tag{7.5.53}$$

当 $Le_f=1$ 时，这个公式在平板情况下与方程(7.5.19)很相近.

3. $\bar{P}r$ 数和 $\bar{S}c$ 数的影响

(1) 零质量引射($\bar{f}_w=0$)情形：对于零质量引射情况，函数 $\bar{\beta}(0,0,\bar{Z})$ 在 $0.6\leqslant Z\leqslant 5.0$ 范围内可由下式得出(见方程(6.3.33))

$$\bar{\beta}(0,0,\bar{Z})\doteq 0.664\bar{Z}^{1/3} \tag{7.5.54}$$

这时方程(7.5.37)可改写成

$$\rho_e u_e St^0=0.47\frac{1}{\bar{P}r_f^{2/3}\sqrt{\bar{l}}}\frac{r^j(\rho\mu)_e u_e}{\sqrt{2\xi}} \tag{7.5.55}$$

而传质与传热之间的关系为

$$Le_f\frac{\bar{\beta}_c'(0)}{\bar{\beta}_h'(0)}=Le_f^{2/3},\quad n=\frac{2}{3} \tag{7.5.56}$$

(2) 小引射量($\bar{f}_w=-0.50$)情形：当 $\bar{f}_w\doteq-0.50$ 时，在 $0.6\leqslant\bar{Z}\leqslant 1.4$ 范围内，$\bar{\beta}(0,\bar{f}_w,\bar{Z})$实际上与 $\bar{Z}$ 无关，并且

$$\bar{\beta}'(0,\bar{f}_w,\bar{Z})\doteq 0.33 \tag{7.5.57}$$

因此

$$\rho_e u_e St=0.23\frac{1}{\bar{P}r_f\sqrt{\bar{l}}}\frac{r^j(\rho\mu)_e u_e}{\sqrt{2\xi}} \tag{7.5.58}$$

$$Le_{\rm f}\frac{\bar{\beta}_{\rm c}'(0)}{\bar{\beta}_{\rm h}'(0)}=Le_{\rm f},\quad n=1 \tag{7.5.59}$$

(3) 中等引射量($\bar{f}_{\rm w}=-0.75$)情形：在壁面处，当引射量足够大，致使引射气体能将外流气体"排挤"出去，即在壁面处全部充满引射气体($Y_{\rm E}\to 1$)时，$\bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\rm w},\bar{Z})$ 随 $\bar{Z}$ 的增加而减小，在 $0.6\leqslant\bar{Z}\leqslant 1.4$ 范围内，近似有

$$\bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\rm w},\bar{Z})\doteq 0.19/\bar{Z}^{1/3} \tag{7.5.60}$$

这时

$$\rho_{\rm e}u_{\rm e}St=0.132\frac{1}{\bar{P}r_{\rm f}^{3/2}\sqrt{\bar{l}}}\frac{r^j(\rho\mu)_{\rm e}u_{\rm e}}{\sqrt{2\xi}} \tag{7.5.61}$$

$$Le_{\rm f}\frac{\bar{\beta}_{\rm c}'(0)}{\bar{\beta}_{\rm h}'(0)}=Le_{\rm f}^{3/2},\quad n=3/2 \tag{7.5.62}$$

(4) 大引射量($\bar{f}_{\rm w}=-1.0$)情形：对于这种情形，在 $0.6\leqslant\bar{Z}\leqslant 1.4$ 范围内，有

$$\bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\rm w},\bar{Z})\doteq 0.071/\bar{Z} \tag{7.5.63}$$

和

$$\rho_{\rm e}u_{\rm e}St=0.050\frac{1}{\bar{P}r_{\rm f}^{2}\sqrt{\bar{l}}}\frac{r^j(\rho\mu)_{\rm e}u_{\rm e}}{\sqrt{2\xi}} \tag{7.5.64}$$

$$Le_{\rm f}\frac{\bar{\beta}_{\rm c}'(0)}{\bar{\beta}_{\rm h}'(0)}=Le_{\rm f}^{2},\quad n=2 \tag{7.5.65}$$

(5) $\bar{Z}\geqslant 2$ 和 $-\bar{f}_{\rm w}>0.50$ 的情形：当 $\bar{Z}>1.4$ 和 $-\bar{f}_{\rm w}>0.50$ 时，$\bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\rm w},\bar{Z})$ 随 $\bar{Z}$ 的变化很敏感. 不过，当 $\bar{Z}\geqslant 2$ 时. 近似有

$$\bar{f}_{\rm w}=-0.5,\quad \bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\rm w},\bar{Z})\doteq 0.56/\bar{Z} \tag{7.5.66}$$

$$\bar{f}_{\rm w}=-0.75,\quad \bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\rm w},\bar{Z})\doteq 0.42/\bar{Z} \tag{7.5.67}$$

$$\bar{f}_{\rm w}=-1.0,\quad \bar{\beta}'(0,\bar{f}_{\rm w},\bar{Z})\doteq 0.068/\bar{Z} \tag{7.5.68}$$

对应的传热系数公式也可由方程(7.5.37)求得.

4. $\rho\mu$ 的影响

在质量引射情形下，与没有引射的情况相仿，$\rho\mu$ 对传热、传质的影响也可以

$$\bar{l}=\rho\mu/(\rho\mu)_{\rm e} \tag{7.5.69}$$

的形式表示. 我们可用参考温度 T^* 来估计 $\bar{l}$ 值，另一种方法是借助于无引射情况下的近似结果与离解空气驻点热流的精确数值解相比较，给出

$$\bar{l}=\left(\frac{\rho_{\rm w}\mu_{\rm w}}{\rho_{\rm e}\mu_{\rm e}}\right)^{0.2} \tag{7.5.70}$$

可进一步认为，这个关系式在引射情况下也适用.

这样,表示引射参数 B 对传质和传热影响的两个方程(7.5.49)和(7.5.52),可分别写为

$$\frac{C_M}{C_M{}^0}=\frac{(\rho\mu)_{\mathrm{w}}^{0.1}}{(\rho\mu)_{\mathrm{w0}}^{0.1}}\frac{(Sc_{\mathrm{w}})_0}{Sc_{\mathrm{w}}}\frac{1}{1+\zeta B}\tag{7.5.71}$$

$$\frac{St}{St^0}=\frac{(\rho\mu)_{\mathrm{w}}^{0.1}}{(\rho\mu)_{\mathrm{w0}}^{0.1}}\frac{(Sc_{\mathrm{w}})_0}{Sc_{\mathrm{w}}}\frac{1}{1+\zeta B}(Le_{\mathrm{f}})^{2/3-n}\tag{7.5.72}$$

式中

$$\zeta=b\left(\frac{\rho_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{e}}}{\rho_{\mathrm{w}}\mu_{\mathrm{w}}}\right)^{0.2}\tag{7.5.73}$$

7.5.4 有气相反应面的冻结引射边界层

以上讨论了冻结质量引射边界层的求解方法.实际上,引射气体(或烧蚀产物)进入边界层还会继续发生化学反应.对于多组元反应气体边界层的完全计算是一件复杂庞大的工作.下面将模型作一简化,认为边界层内只存在 1 个反应面,所有化学反应集中在这个反应面上进行,而后考察气相反应面对壁面传热和传质的影响.

1. 反应面分析

上一小节,我们把边界层方程的求解,归结为函数 $\bar\beta(\bar\eta)$ 的积分.现在,把 $\bar\beta(\bar\eta)$(见式(7.5.31))作为独立变量,则方程(7.5.20)~(7.5.22)可改写成以下形式:

$$\frac{\mathrm{d}^2\bar f_\eta}{\mathrm{d}\bar\beta_u{}^2}=0\tag{7.5.74}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2Y_i}{\mathrm{d}\bar\beta_{\mathrm{c}}{}^2}=0\tag{7.5.75}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2h_{\mathrm{sf}}}{\mathrm{d}\bar\beta_h{}^2}=0\tag{7.5.76}$$

式中,$\bar\beta_u=\bar\beta(\bar\eta,\bar f_{\mathrm{w}},1)$.方程(7.5.74)~(7.5.76)表明因变量 $\bar f_\eta$(速度)、Y_i(浓度)和冻结总焓 h_{sf} 在 $\bar\beta$ 平面内是线性分布的(二阶导数为零);反应面是间断面.若以 W 表示任意因变量,以 $\bar\beta^*$ 表示反应面位置,则在壁面到反应面的区域内(以下标"−"表示),有

$$\left.\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\bar\beta}\right|_-=\frac{W^*-W_{\mathrm{w}}}{\bar\beta^*}\tag{7.5.77}$$

在反应面到边界层外缘的区域内(以下标"+"表示),有

$$\left.\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\bar{\beta}}\right|_{+}=\frac{W_{\mathrm{e}}-W^{*}}{1-\bar{\beta}^{*}} \tag{7.5.78}$$

式中，上标“*”表示反应面条件，下标“w”和“e”分别表示壁面和外缘条件.

2. 质量流和质量比数的关系

气体组元 i 的质量流 $\dot{m}_{\mathrm{i}}=(\rho_{\mathrm{i}}v_{\mathrm{i}})$ 可写作

$$\dot{m}_{i}=(\rho_{i}v_{i})=Y_{i}(\rho v)-\alpha_{\mathrm{c}}(\bar{\eta})\frac{\mathrm{d}Y_{i}}{\mathrm{d}\beta_{\mathrm{c}}} \tag{7.5.79}$$

式中

$$\alpha_{\mathrm{c}}(\bar{\eta})=\frac{\bar{\beta}_{\mathrm{c}}{}'(\bar{\eta})}{\overline{Sc}\sqrt{2\bar{l}}}\frac{r^{j}(\rho\mu)_{\mathrm{e}}u_{\mathrm{e}}}{\sqrt{2\xi}} \tag{7.5.80}$$

在壁面上，设

$$\dot{m}_{\mathrm{w}}=\sum_{i}(\rho_{i}v_{i})_{\mathrm{w}}=(\rho v)_{\mathrm{w}} \tag{7.5.81}$$

由方程(7.5.77)和(7.5.79)，得到壁面上各组元的质量流 $\dot{m}_{i\mathrm{w}}$ 为

$$\dot{m}_{i\mathrm{w}}=Y_{i\mathrm{w}}\dot{m}_{\mathrm{w}}-\alpha_{\mathrm{c}}(0)\frac{Y_{i}{}^{*}-Y_{i\mathrm{w}}}{\bar{\beta}_{\mathrm{c}}{}^{*}} \tag{7.5.82}$$

式中

$$\alpha_{\mathrm{c}}(0)=\rho_{\mathrm{e}}u_{\mathrm{e}}C_{M} \tag{7.5.83}$$

可根据表 7.2 和方程(7.5.41)进行计算.

为方便起见，再设

$$\dot{m}_{i\mathrm{w}}=\theta_{i}\dot{m}_{\mathrm{w}} \tag{7.5.84}$$

式中，θ_{i} 为壁面质量流分数. 根据式(7.5.38)和(7.5.82)，表面上组元质量比数 $Y_{i\mathrm{w}}$ 可写作

$$Y_{i\mathrm{w}}=\frac{Y_{i}{}^{*}+\bar{\beta}_{\mathrm{c}}^{*}\theta_{i}B}{1+\bar{\beta}_{\mathrm{c}}^{*}B} \tag{7.5.85}$$

表面上的质量流和质量比数与反应面上的质量比数有关，而反应面上的组元质量比数可根据反应面上的质量流关系式确定. 在反应面上，组元 i 的单位面积生成率 $\dot{m}_{i}{}^{*}$(单位时间单位面积生成的质量)等于反应面两侧流进与流出的质量之差. 注意到反应面两侧的(ρv)相等，由方程(7.5.77)～(7.5.79)得

$$\dot{m}_{i}^{*}=\dot{m}_{i+}^{*}-\dot{m}_{i-}^{*}=-\alpha_{\mathrm{c}}^{*}\left(\frac{Y_{i\mathrm{w}}-Y_{i}{}^{*}}{1-\bar{\beta}_{\mathrm{c}}^{*}}-\frac{Y_{i}{}^{*}-Y_{i\mathrm{w}}}{\bar{\beta}_{\mathrm{c}}^{*}}\right) \tag{7.5.86}$$

式中

$$\alpha_{\mathrm{c}}^{*}=\alpha_{\mathrm{c}}(\bar{\eta}^{*})$$

根据方程(7.5.85)和(7.5.86)，反应面上组元质量比数 Y_i^* 可表示为

$$Y_i{}^* = \frac{(1+\bar{\beta}_c^* B)Y_{ie} + (1-\bar{\beta}_c^*)\theta_i B}{1+B} + \frac{(1-\bar{\beta}_c^*)(1+\bar{\beta}_c^* B)}{1+B}\frac{\dot{m}_i{}^*}{\alpha_c^*} \tag{7.5.87}$$

式中，$m_i{}^*$ 受到反应面上化学反应的约束.

如果反应面上的化学反应是平衡的，则如第 7.4.2 节所述，用元素质量比数进行分析比较方便. 在一般情况下，元素质量比数 $\tilde{Y}_i$ 如式(7.4.1)所示；根据质量守恒原理，在气相反应面上，元素的质量生成率$\tilde{\dot{\omega}}_i=0$(见式(7.4.7))，所以，由方程(7.5.87)可导出反应面上的元素浓度 $\tilde{Y}_i$ 为

$$\tilde{Y}_i^* = \frac{(1+\bar{\beta}_c^* B)(\tilde{Y}_i)_e + (1+\bar{\beta}_c^*)\tilde{\theta}_i B}{1+B} \tag{7.5.88}$$

式中

$$\tilde{\theta}_i = \sum_j r_{i,j},\theta_j \tag{7.5.89}$$

3. 热流和焓的关系

在反应面分析中，边界层内的热流表达式(可参见方程(7.4.15))

$$-q = \alpha_h(\bar{\eta})\frac{\mathrm{d}h_{sf}}{\mathrm{d}\beta_h} - \alpha_u(\bar{\eta})\bar{f}_{\bar{\eta}}\frac{\mathrm{d}\bar{f}(\bar{\eta})}{\mathrm{d}\bar{\beta}_u} + \alpha_c(\bar{\eta})\sum_i h_i^0\frac{\mathrm{d}Y_i}{\mathrm{d}\beta_c} \tag{7.5.90}$$

式中

$$\alpha_h(\bar{\eta}) = \frac{\bar{\beta}'_h(\bar{\eta})}{\bar{P}r_f\sqrt{2\bar{l}}}\frac{r^j(\rho\mu)_e u_e}{\sqrt{2\xi}} \tag{7.5.91}$$

$$\alpha_u(\bar{\eta}) = \frac{\bar{\beta}'_u(\bar{\eta})}{\bar{P}r_f\sqrt{2\bar{l}}}\frac{r^j(\rho\mu)_e u_e}{\sqrt{2\xi}} \tag{7.5.92}$$

因此，由方程(7.5.77)、(7.5.78)和(7.5.90)，壁面热流为

$$-q_w = \alpha_h(0)\frac{h_{sf}^* - h_{fe}}{\bar{\beta}_h^*} + \alpha_c(0)\sum_i h_i^0\frac{Y_i^* - Y_{ie}}{\beta_c^*} \tag{7.5.93}$$

式中

$$\alpha_h(0) = \rho_e u_e St \tag{7.5.94}$$

可通过方程(7.5.37)计算出来.

在反应面上，利用能量守恒

$$-q^*|_+ = -q^*|_-$$

以及速度连续条件

$$\left.\frac{\mathrm{d}\bar{f}_\eta}{\mathrm{d}\bar{\beta}_u}\right|_+ = \left.\frac{\mathrm{d}\bar{f}_\eta}{\mathrm{d}\bar{\beta}_u}\right|_-, \quad \bar{f}_\eta^*|_+ = \bar{f}_\eta^*|_-$$

由方程(7.5.90)可导得以下关系式

$$\alpha_h^*\left(\frac{h_{\mathrm{sfe}}-h_{\mathrm{sf}}^*}{1-\bar{\beta}_h^*}-\frac{h_{\mathrm{sf}}-h_{\mathrm{fw}}^*}{\bar{\beta}_h^*}\right)$$
$$=-\alpha_c^*\sum_i h_i^0\times\left(\frac{Y_{ie}-Y_i^*}{1-\bar{\beta}_c^*}-\frac{Y_i^*-Y_{iw}}{\bar{\beta}_c^*}\right)=\sum_i h_i^0\dot{m}_i^* \qquad (7.5.95)$$

从上式可得出

$$h_{\mathrm{sf}}^*=\bar{\beta}_h^* h_{\mathrm{fw}}+(1-\beta_h^*)h_{\mathrm{fw}}-\bar{\beta}_h^*(1-\beta_h^*)\frac{\sum_i h_i^0\dot{m}_i^*}{\alpha_h^*} \qquad (7.5.96)$$

利用方程(7.5.85)和(7.5.86),可消去该式中的 $\dot{m}_i^*$ 和 Y_i^*,得出更简洁的形式

$$h_{\mathrm{sf}}^*=\bar{\beta}_h^* h_{\mathrm{fw}}+(1-\bar{\beta}_h^*)h_{\mathrm{fw}}+I^*\bar{\beta}_h^*\Delta h_{\mathrm{eh}} \qquad (7.5.97)$$

式中

$$I^*=\frac{\alpha_c^*(1-\bar{\beta}_h^*)}{\alpha_h^*(1-\bar{\beta}_c^*)}=Le_{\mathrm{f}}\frac{\bar{\beta}_c^{*\prime}(1-\bar{\beta}_h^*)}{\bar{\beta}_h^{*\prime}(1-\bar{\beta}_c^*)} \qquad (7.5.98)$$

$$\Delta h_{\mathrm{eh}}=\sum_i h_i^0[Y_{iw}-(1+B)Y_{iw}+\theta_i B] \qquad (7.5.99)$$

$\beta^{*\prime}$与η^*之间的对应值详见表 7.2.

利用方程(7.5.85)和(7.5.97),表面热流方程(7.5.93)可写为

$$-q_{\mathrm{w}}=\alpha_{\mathrm{h}}(0)\left[h_{\mathrm{sfe}}-h_{\mathrm{Tw}}+I^*\Delta h_{\mathrm{eh}}+\frac{\alpha_{\mathrm{c}}(0)}{\alpha_{\mathrm{h}}(0)}B\sum_i h_i^0(Y_{iw}-\theta_i)\right] \qquad (7.5.100)$$

这里,我们看到 I^* 反映了气相反应对传热的影响. 当 $Le_{\mathrm{f}}=1$ 时,$I=1$(见式(7.5.98)),传递到壁面的热流与化学反应无关. 显然,当$\overline{Sc}$和 Pr_{f}数相差较大及反应热项 Δh_{eh}具有较大值时,反应面理论的结果与上一小节冻结边界层具有表面反应的结果是相差较大的.

4. 反应面位置的确定

在反应面理论中,确定反应面的位置 $\bar{\beta}^*$ 是重要的. 这里给出确定两个特征反应面(前峰反应面和完全反应面)的方法.

假定引射气体与边界层外缘气体从相反方向进入反应区(反应面),根据反应面上的反应特性,特征反应面可如下确定:

(1) **慢反应**:当引射气体与边界层外缘气体两者是慢反应或动力学反应时,选

取 $\bar{f}(\bar{\eta}^*)=0$ 处的 $\bar{\beta}_2(\bar{\eta}^*)$ 值作为特征反应面是合适的. 这个反应面对应于引射前峰面,称之为前锋反应面,它可以利用表 7.2 确定.

(2) **快反应**:对于快反应,例如碳蒸气与空气的反应,存在碳蒸气被完全耗尽的特征反应面,即在此反应面上,$(Y_O+Y_{O_2})^*=0$ 和 $Y_C^*=0$. 这个反应面称为完全反应面. 根据组元质量比数的表达式,可以确定出完全反应面的位置.

7.6 表面温度的计算方法

当采用烧蚀防热时,高温气体与防热材料的相互作用可以分成 3 部分:气体边界层分析、烧蚀表面的相容关系以及材料内部的受热过程. 其中,气体边界层分析已在上一节作了讨论,下面将讨论材料内部受热过程和表面相容关系,并由此给出表面温度的计算方法. 关于烧蚀理论和实验的一些综合性文章,可参阅文献[8]~[15].

7.6.1 材料内部的传热过程

对于普通烧蚀材料,如碳的燃烧、塑料热解等,如果不考虑几何形状的影响,固体内部的传热很简单. 但对于熔融材料,如玻璃等在受热后形成液体层或者某些增强塑料在受热后形成多孔固体层,被熔融的液体或被热解的气体或者两者兼而有之的二相流体在其中流动,甚至这些异相介质在高温下还会起化学反应. 这些烧蚀材料内部的传质传热过程是一个复杂的现象. 下面只考虑单一固体的情况.

1. 固体能量方程

在热环境下描述单一固体内部能量传递的基本方程,是熟知的瞬时热传导方程

$$\mathrm{div}(\lambda_s \mathrm{grad} T)=\rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} \tag{7.6.1}$$

式中,λ_s,ρ_s 和 c_s 分别表示材料的热传导系数、密度和比热,T 为温度,t 为时间. 当假定材料的热力学特性与 T 无关时,这个方程是线性的;如果热力学特性与 T 有关,这个方程是非线性的. 在表面烧蚀情形下,由于相变和辐射的存在,边界条件是非线性的,因此,即使在常热力学特性假定下,方程的求解也是十分困难的. 常用的数值方法有变分法和有限元法,近似方法有积分法和变分法等. 下面讨论烧蚀材料

内部传热分析的变分法.

若考虑一维半无限体的情形，取固定坐标（见图 7.22），则一维固体内部的能量方程为

$$\rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda_s \frac{\partial T}{\partial y}\right) \tag{7.6.2}$$

这个方程的边界条件为

$$\left.\begin{array}{lll} y = s: & T = T_w, & -\lambda_s \dfrac{\partial T}{\partial y} = q_b \\ y = s + L: & T = T_0, & -\lambda_s \dfrac{\partial T}{\partial y} = 0 \end{array}\right\} \tag{7.6.3}$$

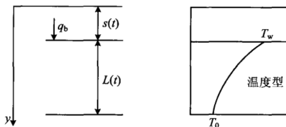


图 7.22　固定坐标系

图中，$s(t)$为表面后退距离，$L(t)$为温渗距离. T_w 和 T_0 分别为壁面温度和固体初始平衡温度，q_b 为传入固体内部的热流，它通过气-固交界面上的能量平衡关系式(7.4.16)与其他热效应联系在一起. 非定常烧蚀的精确数值计算，就是在边界条件式(7.6.3)下求解偏微分方程(7.6.2). 下面讨论这个问题的变分近似处理方法.

2. 变分原理

变分原理用温度场 θ 来描述，$\theta = T - T_0$，变分原理可以用下式表示

$$\delta E + \delta R = \delta A \tag{7.6.4}$$

式中

$$E = \iiint_\sigma \frac{1}{2}\lambda_s (\mathrm{grad}\theta)^2 \mathrm{d}\sigma \tag{7.6.5}$$

$$\delta R = \iiint_\sigma \rho_s c_s \frac{\partial \theta}{\partial t}\delta\theta \mathrm{d}\sigma \tag{7.6.6}$$

$$\delta A = \iint_\sigma \lambda_s \mathrm{grad}_n \theta \delta\theta \mathrm{d}s \tag{7.6.7}$$

这个原理可以用不可逆过程热力学理论来加以阐述. 若把温度梯度视作系统

的"力",则与"力"线性相关的对应的"通量"是热流. E 即是由于系统内部的不可逆过程(热传导过程)引起的熵增率,这里称 E 为热势. R 起着因时间积累过程而消耗熵增率的作用,称为耗散函数. A 相当于系统表面上"热力"$\lambda_s \operatorname{grad}\theta$ 在位移 s 上所做的功. 随着时间的积累,耗散函数逐渐变小. 在定常状态,耗散函数等于零,系统中所有状态变数不随时间变化,系统表面上的虚功 δA 亦等于零. 这种系统的热势 E(熵增率)达到极小值. 所以,变分原理(方程(7.6.4))在定态时符合不可逆过程热力学中的最小熵增率原理. 如果我们把热力学系统与力学系统相类比,则热力学系统的热势力 E、耗散函数 R 和热力功 A 可分别模拟力学系统的势能、耗散函数和机械功. 定态下热力学系统的最小熵增原理对应于平衡力学系统的最小势能原理.

在容积 σ 中,对于温度场的任意变分,变分原理(7.6.4)是与热传导方程(7.6.1)等值的. 热势 E 的变分方程

$$\begin{aligned}\delta E &= \iiint_\sigma \lambda_s \operatorname{grad}\theta \cdot \delta(\operatorname{grad}\theta)\mathrm{d}\sigma \\ &= \iint_s \lambda_s \operatorname{grad}_n\theta \cdot \delta\theta \mathrm{d}s - \iiint_\sigma \operatorname{div}(\lambda_s \operatorname{grad}\theta) \cdot \delta\theta \mathrm{d}\sigma\end{aligned}$$

代入方程(7.6.4),得到方程

$$\iiint_\sigma \left[\rho_s c_s \frac{\partial\theta}{\partial t} - \operatorname{div}(\lambda_s \operatorname{grad}\theta)\right]\theta\delta\theta\mathrm{d}\sigma = 0 \tag{7.6.8}$$

可见,由于变分 $\delta\theta$ 是任意的,因此,方程(7.6.8)可导出方程(7.6.1).

把温度场 θ 表示成广义坐标 $q_i(t)$ 的函数,同时假定时间 t 不出现在下述表达式中

$$\theta = \theta(q_i, x, y, z), \qquad i = 1, 2, \cdots, n \tag{7.6.9}$$

这些广义坐标确定了温度场的结构.

在这种情形下,温度场的任意变分是起因于广义坐标 q_i 的变分,亦即

$$\delta\theta = \sum_i \frac{\partial\theta}{\partial q_i}\delta q_i$$

由于

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial\theta}{\partial q_i}\dot{q}_i$$

$$\frac{\partial}{\partial\dot{q}_i}\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right) = \frac{\partial\theta}{\partial q_i}$$

方程(7.6.6)中的$\frac{\partial\theta}{\partial t}\delta\theta$ 成为

$$\frac{\partial\theta}{\partial t}\delta\theta = \sum_i \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\dot{q}_i}\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right)^2\delta q_i$$

因此,方程(7.6.6)可写作

$$\delta R = \sum_i \frac{\partial R}{\partial\dot{q}_i}\delta q_i \tag{7.6.10}$$

式中

$$R = \iiint_\sigma \frac{1}{2}\rho_s c_s\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right)^2 d\sigma \tag{7.6.11}$$

当耗散函数 R 用这个形式表示时,它的物理意义从下式热势 E 的时间导数

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \iint_s \lambda_s \mathrm{grad}_n\theta\,\frac{\partial\theta}{\partial t}ds - \iiint_\delta \rho_s c_s\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right)^2 d\sigma$$

中变得明显了.

同样,用广义坐标分别将 E 和 δA 表示如下

$$\delta E = \sum_i \frac{\partial E}{\partial q_i}\delta q_i \tag{7.6.12}$$

$$\delta A = \sum_i Q_i\delta q_i \tag{7.6.13}$$

式中

$$Q_i = \iint_s \lambda_s \mathrm{grad}_n\theta\,\frac{\partial\theta}{\partial q_i}ds \tag{7.6.14}$$

称为广义力.借助这些结果,从变分原理(7.6.4)可导得 n 个广义坐标 q_i 的微分方程

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} + \frac{\partial R}{\partial\dot{q}_i} = Q_i,\qquad (i = 1,2,\cdots,n) \tag{7.6.15}$$

这个方程称为**拉格朗日型方程**,它类似于具有势能 E、耗散函数 R 和广义力 Q_i 的力学系统的拉格朗日方程.因此,方程(7.6.15)建立了热力学系统与力学系统在数学结构上的相似性.

变分原理适用于任何条件.如果讨论具有热流边界条件的气动加热问题,则按傅立叶定律,热流边界条件可写作

$$q_b = -\iint_s \lambda_s \mathrm{grad}_n\theta\ ds \tag{7.6.16}$$

3. 一维半无限体的近似解

对于一维半无限空间体,选取广义坐标 $q_1 = T_w - T_0$ 和 $q_2 = L(t)$ 分别代表表面温度和温渗距离,见图 7.22.在近似分析中,通常把温度分布假定为抛物线型、立方型和指数型,其形式如下

$$\theta = q_1\left(1-\frac{y-s}{q_2}\right)^2 \quad \text{抛物线型} \tag{7.6.17}$$

$$\theta = q_1\left(1-\frac{y-s}{q_2}\right)^3 \quad \text{立方型} \tag{7.6.18}$$

$$\theta = q_1\theta^{-(y+s)/q_2} \quad \text{指数型} \tag{7.6.19}$$

以上的温度型方程满足温度边界条件(7.6.3).例如,对于指数型,E,R 和 Q_i 分别可写作(令$\eta=y-s$)

$$E=\frac{1}{2}\int_0^{q_2}\lambda_s\left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)^2\mathrm{d}\eta=\frac{1}{4}\lambda_s\frac{q_1^2}{q_2} \tag{7.6.20}$$

式中,积分上限 q_2 近似取∞.

$$R=\frac{1}{2}\int_0^{q_2}\rho_s c_s\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right)^2\mathrm{d}\eta-\dot{s}\int_0^{q_2}\rho_s c_s\frac{\partial\theta}{\partial t}\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\mathrm{d}\eta+\frac{1}{2}\dot{s}_2\int_0^{q_2}\rho_s c_s\left(\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right)^2\mathrm{d}\eta$$

积分后得

$$R=\rho_s c_s\left(\frac{1}{4}\dot{q}_1^2 q_2+\frac{1}{2}\dot{s}q_1\dot{q}_1+\frac{1}{4}\dot{s}^2q_1^2/q_2+\frac{1}{4}q_1\dot{q}_1\dot{q}_2+\frac{1}{4}\dot{s}q_1^2\dot{q}_2/q_2+\frac{1}{8}q_1^2\dot{q}_2^2/q_2\right)^2 \tag{7.6.21}$$

$$\left.\begin{aligned} Q_1&=\lambda_s\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\frac{\partial\theta}{\partial q_1}\Bigg|_0^{q_2}=\lambda_s q_1/q_2\\ Q_2&=0\end{aligned}\right\} \tag{7.6.22}$$

利用方程(7.6.20)~(7.6.22),从拉格朗日方程(7.6.15)可导得如下广义坐标的微分方程

以 q_1 作为独立坐标:

$$\dot{q}_1q_2+\frac{1}{2}q_1\dot{q}_2=k_s\frac{q_1}{q_2}-\dot{s}q_2 \tag{7.6.23}$$

以 q_2 作为独立坐标:

$$q_1\dot{q}_1+\frac{q_1^2}{q_2}\dot{q}_2=k_s\frac{q_1^2}{q_2^2}-\frac{q_1^2}{q_2}\dot{s} \tag{7.6.24}$$

式中,$k_s=\lambda_s/\rho_s c_s$ 为固体的热扩散系数.

同理,对于多项式温度型,广义坐标的微分方程为

以 q_1 为独立坐标:

$$\frac{1}{2n+1}\dot{q}_1q_2+\frac{1}{2(2n+1)}q_1\dot{q}_2=\frac{n(n-1)}{2n-1}k_s\frac{q_1}{q_2}-\frac{1}{2}\dot{s}q_1 \tag{7.6.25}$$

以 q_2 为独立坐标:

$$\frac{1}{2(2n+1)}q_1\dot{q}_2+\frac{n}{(2n-1)(2n+1)}\frac{q_1^2}{q_2}\dot{q}_2=\frac{n^2}{2(2n-1)}k_s\frac{q_1^2}{q_2^2}-\frac{n}{2(2n-1)}\frac{q_1^2}{q_2}\dot{s} \tag{7.6.26}$$

式中，$n=2$ 为抛物线温度型，$n=3$ 为立方温度型.

广义坐标 q_1 和 q_2 是互不独立的，所以方程(7.6.23)与(7.6.24)或方程(7.6.25)与(7.6.26)亦是不独立的，它们仅各自提供了表面温度 q_1 和温渗距离 q_2 之间的关系，变量 q_1 和 q_2 的另一个方程由热流边界条件(7.6.16)给出. 因此，对于指数温度型：

$$q_b = -\lambda_s \left.\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right|_{\eta=0} = \lambda_s \frac{q_1}{q_2} \tag{7.6.27}$$

对于多项式温度型：

$$q_b = -\lambda_s \left.\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\right|_{\eta=0} = n\lambda_s \frac{q_1}{q_2} \tag{7.6.28}$$

现在可以利用上述导出的微分方程来解一些具体问题.

(1) 烧蚀前的热传导过程

在这种情况下，$\dot{s}=0$，外界热流可以是常数或时间的函数. 例如，若取多项式温度型，且以 q_2 作为独立坐标，并假定热力学性能参数为常值，则表面温度 q_1 和温渗距离 q_2 可以从方程(7.6.26)和(7.6.28)求得

$$q_1 = (T_w - T_0) = \sqrt{\frac{2(2n+1)}{4n-1}}\,\frac{\sqrt{k_s}}{\lambda_s} \times \left[q_b(t)^{\frac{4n}{4n-1}}\int_0^t q_b(t)^{\frac{2(2n-1)}{4n-1}}\mathrm{d}t\right]^{1/2} \tag{7.6.29}$$

$$q_2 = L(t) = n\sqrt{\frac{2(2n+1)}{4n-1}}\,\sqrt{k_s}q_b(t)^{-\frac{2n-1}{4n-1}} \times \left[\int_0^t q_b(t)^{\frac{2(2n-1)}{4n-1}}\mathrm{d}t\right]^{1/2} \tag{7.6.30}$$

这个问题的表面温度精确解为[7]

$$q_1 = \sqrt{\frac{1}{\pi}}\,\frac{k_s}{\lambda_s}\int_0^t \frac{q_b(t-t_1)}{\sqrt{t_1}}\mathrm{d}t_1 \tag{7.6.31}$$

因此，若外界热流为 $q_b(t)=F_0t^m$，其中，F_0 为与时间无关的常数，则近似解与精确解均可表示为

$$q_1 = N\frac{q_b(t)}{\lambda_s}\sqrt{k_st} \tag{7.6.32}$$

式中，N 为常数，近似解与精确解的比较列于表 7.4，两者是很接近的.

表 7.4　$q_b=F_0t^m$ 热流条件下表面温度的比较

N	变分近似解			精确解
	抛物型	立方型	指数型	
$m=0$	(a) 1.054	1.114	1.153	1.128
	(b)1.196	1.127	1.000	

续表

N	变分近似解			精确解
	抛物型	立方型	指数型	
$m=1$	(a) 0.690 (b) 0.877	0.730 0.816	0.756 0.708	0.752
$m=2$	(a) 0.552 (b) 0.725	0.583 0.672	0.603 0.578	0.602

注:(a) 以 q_1 为独立坐标, (b) 以 q_2 为独立坐标

(2) **固体表面烧蚀**

在表面烧蚀情况下,近似温度型以指数型为宜,因为这种温度型在长时间极限时逼近于精确定常值(但在一般情况下,对有限时间的积分,多项式温度型比指数型精确些). 以下均采用指数型并以 q_2 为独立坐标.

假定 $\dot{s}$=常数(或 B=常数),引入无量纲量

$$D_s = \frac{\lambda_s \dot{s}(T_w - T_0)}{k_s q_2}, \qquad G_s = \frac{\dot{s}^2}{k_s} t \tag{7.6.33}$$

则方程(7.6.24)和(7.6.27)可导得以下微分方程

$$D_s \frac{dD_s}{dG_s} + \frac{1}{2} \frac{1}{q_b} \frac{dq_b}{dG_s} D_s^2 = \frac{1}{2}(1 - D_s) \tag{7.6.34}$$

对于 q_b 为常数的情形,这个方程的解为

$$G_s - G_{s0} = 2\left[D_{s0} - D_s + \ln \frac{1 - D_{s0}}{1 - D_s}\right] \tag{7.6.35}$$

式中,$G_s = G_{s0}$时,$D_s = D_{s0}$. 从这个方程可以确定非定常烧蚀因子 D_s. 一旦求出 D_s 值后,表面温度和温度分布可分别从方程(7.6.34)和(7.6.19)确定(假定热流 q_b 和表面烧蚀速度 $\dot{s}$ 是已知的),其中,温渗距离 q_2 可根据式(7.6.27)计算,即

$$q_2 = \frac{\lambda_s (T_w - T_0)}{q_b} = \frac{k_s D_s}{\dot{s}} \tag{7.6.36}$$

烧蚀从非定常趋向定常的过程是一个渐近过程. 由式(7.6.34)可知,当达到完全定常时,要求 $G_s \to \infty$, $D_s \to 1$. 实际上,在某个有限时间 G_s 处,烧蚀过程已基本上达到定常. 若取 $G_s = 0.90$ 作为达到定常的标志,用下标 τ 表示,则达到定常的相应时间 $G_{s\tau}$ 由下式确定

$$G_{s\tau} - G_{s0} = \frac{\dot{s}^2}{k_s} t_\tau = 2[D_{s0} + \ln(1 - D_{s0}) + 1.403] \tag{7.6.37}$$

假定初始时刻 $G_{s0}=0$ 和 $D_{s0}=0$，则达到定常的时间 $G_{s\tau}$ 为

$$G_{s\tau} = 2.806 \text{ 或 } t_{\tau} = 2.806 \frac{k_s}{\dot{s}^2} \tag{7.6.38}$$

该式表明烧蚀速度 $\dot{s}$ 愈大和热扩散系数 k_s 愈小，达到定常所需的时间愈短，反之则长. 表 7.5 列出了不同温度型的 $G_{s\tau}$ 和 $D_{s\tau}$ 值.

这样，当 $G_s \geqslant G_{s\tau}$ 或 $t \geqslant t_s$ 时，我们可以采用定常计算，其解为

$$D_s = 1 \text{ 或 } q_b = \rho_s c_s \dot{s}(T_w - T_0) \tag{7.6.39}$$

表 7.5　不同温度型的 $G_{s\tau}$ 和 $D_{s\tau}$ 值

	抛物型		立方型		指数型	
	a	b	a	b	a	b
$G_{s\tau}$	1.125	1.970	1.240	2.210	2.102	2.806
$D_{s\tau}$	0.6	0.90	0.70	0.90	0.90	0.90

7.6.2　烧蚀表面的质量相容关系

在第 7.4.2 节曾讨论表面相容关系的一般表达式，这里以石墨类材料（包括人造石墨、热解石墨、碳-碳复合材料等）的具体相容关系. 石墨类材料具有烧蚀率低、高温强度好、重量轻、能承受很高表面温度，因而从表面辐射可以去掉大量能量等优点.

石墨类材料除少量杂质外，包含的唯一元素是碳，石墨的烧蚀过程大体上分为热化学烧蚀与机械剥蚀两部分. 前者指碳的表面在高温气流环境下发生氧化和升华两个化学过程，后者指在气流压力和剪切力作用下因材料的基体和基质的密度不同，造成烧蚀差异而引起的颗粒状剥落或因热应力破坏引起的片状剥落. 这里只限于讨论化学烧蚀.

1. 碳的热化学特性

一般地说，碳在较低温度下首先氧化，氧化过程开始是速率控制的，氧化率由表面反应动力学条件决定，与氧气向表面的扩散过程无关. 随着温度升高，氧化急剧增加，氧气供应逐渐不足，以致使边界层内输送氧气的快慢程度对氧化速率起控制作用，这称为氧化扩散控制过程. 介于以上两种控制过程之间的为过渡区. 在过渡区中，氧化速率由表面动力学因素与边界层内对流-扩散因素共同决定. 在更高温度下，碳-氮反应以及碳升华反应逐渐显著，升化过程也是由速率控制（动力学升华）过渡到扩散控制（平衡升华）的. 如果当温度和压力都极高（例如表面温度约在

4 300 K 和压力在 100 atm 以上)时,碳可以超过三相点,碳的熔解和液碳的蒸发可以同时发生.

(1) **氧化**:碳的表面氧化生成 CO 和 CO_2 气体. 在一般情况下,当温度大于 1 000 K时,CO_2 的浓度很小,碳的氧化生成物几乎全是 CO 气体[14]. 因此,表面氧化反应式可写作



$$C^{(1)}(\text{固}) + \overline{O} \rightarrow CO \tag{7.6.40}$$

式中,$\overline{O}$ 包括氧分子和氧原子,上标"(1)"表示氧化部分所消耗的碳元素. 在速率控制过程中,碳的氧化质量损失率$-\dot{m}_c$(单位面积单位时间损失的质量)由以下反应动力学公式确定

$$-\dot{m}_c^{(1)} = \alpha_{ch}(Y_{\overline{O},w})^n \tag{7.6.41}$$

式中

$$\alpha_{ch} = k_O\left(\frac{\overline{M}_w}{M_O}p_e\right)^n \exp\left(-\frac{E}{\hat{R}T_w}\right) \tag{7.6.42}$$

式中,$Y_{\overline{O}}=Y_O+Y_{O_2}$ 为氧原子和氧分子质量比数之和,T_w 为表面温度,p_e 为边界层外缘压力,$\hat{R}$ 为通用气体常数,M_O 和 $\overline{M}_w$ 分别表示氧原子的分子量和壁面混合气体的平均分子量,n 为反应级数,k_O 为氧化反应速率常数,E 为活化能. 常数 k_O 和 E 与材料的特性有关. 表 7.6 为碳化材料的氧化速率数据.

表 7.6 碳化材料的氧化速率数据

氧化速率公式		E(kJ/mol)	k_O	文献
$-\dot{m}_c=k_O T^{-\frac{1}{2}} p_{O_2} e^{-E/(\hat{R}T)}$		184	$9.55\times10^6 \frac{(gK)^{1/2}}{cm^2\cdot s\cdot atm}$	[14]
$-\dot{m}_c=k_O T^{-\frac{1}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} e^{-E(T-T_0)/(\hat{R}T_0^2)}$ ($T_0=1\ 000$ K)		184	$1.05\times10^3 \frac{(gK)^{1/2}}{(cm^2\cdot s\cdot atm)^{1/2}}$	[14]
$-\dot{m}_c=k_O T^{-1} p_{O_2} e^{-E(T-T^*)/(\hat{R}TT^*)}$ ($T^*=1\ 250$ K)		74.1	$1.23\times10^3 \frac{gK}{(cm^2\cdot s\cdot atm)}$	[14]
$-\dot{m}_c=k_O p_{O_2}^{\frac{1}{2}} e^{-E/(\hat{R}T)}$	商用石墨	184	$3.28\times10^3 \frac{g}{(cm^2\cdot s\cdot atm)^{1/2}}$	[15]
	热解石墨	184	$2.18\times10^4 \frac{g}{(cm^2\cdot s\cdot atm)^{1/2}}$	[15]

(2) **升华**:当壁面温度达到 3 000 K 以上时,碳的升华更为显著. 碳表面升华可以产生单原子、双原子和三原子以至更多原子的碳蒸气,其中,三原子碳蒸气是主要的. 升华反应式可写作



$$\left.\begin{aligned} C^{(2)}(\text{固}) &\rightarrow C_1 \\ 2C^{(2)}(\text{固}) &\rightarrow C_2 \\ 3C^{(2)}(\text{固}) &\rightarrow C_3 \end{aligned}\right\} \tag{7.6.43}$$

式中，上标“(2)”表示升华部分所损耗的碳元素. 这些升华反应的速率常数和平衡常数各不相同.

对于动力学升华过程，升华率 $-\dot{m}_E$ 可根据分子运动论写出

$$-\dot{m}_E^{(2)} = (\alpha_v)_E (Y_{E,\mathrm{eqw}} - Y_{E,\mathrm{w}}) \tag{7.6.44}$$

式中

$$(\alpha_v)_E = \frac{\alpha_E \overline{M}_\mathrm{w} p_\mathrm{e}}{\sqrt{2\pi \hat{R} M_E T_\mathrm{w}}} \tag{7.6.45}$$

式中，$Y_{E\mathrm{w}}$ 和 $Y_{E,\mathrm{eqw}}$ 分别为壁面上碳蒸气的质量比数和壁面达到平衡时的碳蒸气质量比数，后者由平衡常数确定，α_E 为凝结系数，一些碳蒸气的凝结系数列在表 7.7中.

表 7.7　碳蒸气的凝结系数 α_E

E	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
α_E	0.24	0.50	0.023	0.25	0.001 9

升华组元的平衡质量比数 $Y_{E,\mathrm{eq}}$ 与对应升华反应的平衡常数 K_{pE} 之间的关系如下

$$Y_{E,\mathrm{eq}} = \frac{M_E}{\overline{M}_\mathrm{w}} \frac{K_{pE}}{p_\mathrm{e}} \tag{7.6.46}$$

而各种碳组元的平衡蒸气压 $p_{E,\mathrm{eq}} = K_{pE}$ 可用下式计算

$$\log_{10} K_{pE} = a + \frac{b}{T(\mathrm{K})} \tag{7.6.47}$$

式中，常数 a 和 b 列在表 7.8 中.

表 7.8　升化反应的平衡常数

E	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
a	8.096	9.607	9.677	10.013	10.464
b	−3.709	−4.262	−3.960	−4.889	−4.927

2. 表面浓度的表达式

利用第 7.5.5 节气相反应面理论,可推导碳表面烧蚀情形下的表面浓度关系式.假定不考虑固态碳与氮气的反应,但考虑碳蒸气与氮气的反应.另外,忽略 C_6 和 C_6 以上的碳蒸气组元.这样,壁面上质量流必须满足壁面反应式(7.6.40)和(7.6.43)所提供的化学约束条件.令表面升华比为

$$\varphi = \varphi_{C1} + \varphi_{C2} + \cdots = \frac{\dot{m}_c^{(2)}(\text{固})}{\dot{m}_c^{(1)}(\text{固}) + \dot{m}_c^{(2)}(\text{固})} \tag{7.6.48}$$

式中,φ_{C1},φ_{C2},…分别表示单原子、双原子、……碳的升华比数(如φ_{C1}=单原子升华量/总升华量).根据式(7.5.84),表面上各组元的质量流 $\dot{m}_{iw}$的方程可写作

对于氧化反应有

$$\left.\begin{aligned}
&\dot{m}_{\overline{O}w} = \frac{M_O}{M_C}\dot{m}_C^{(1)}(\text{固}) = \theta_{\overline{O}}\dot{m}_w, \quad \theta_{\overline{O}} = -\frac{M_O}{M_C}(1-\varphi) \\
&\dot{m}_{COw} = \frac{M_{CO}}{M_C}\dot{m}_C^{(1)}(\text{固}) = \theta_{CO}\dot{m}_w, \quad \theta_{CO} = \frac{M_{CO}}{M_C}(1-\varphi) \\
&\dot{m}_{\overline{N}w} = 0, \qquad \theta_{\overline{N}} = 0 \\
&\dot{m}_{CNw} = 0, \qquad \theta_{CN} = 0
\end{aligned}\right\} \tag{7.6.49}$$

对于升华反应有

$$\left.\begin{aligned}
&\dot{m}_{Ew} = -\frac{\varphi_E}{\varphi}\dot{m}_E^{(2)}(\text{固}) = \theta_E\dot{m}_w, \theta_E = \varphi_E \\
&E = C_1, C_2, \cdots
\end{aligned}\right\} \tag{7.6.50}$$

式中

$$\dot{m}_w = -\dot{m}_C = -[\dot{m}_C^{(1)}(\text{固}) + \dot{m}_C^{(2)}(\text{固})] \tag{7.6.51}$$

此外,在升华时,碳蒸气进入气体边界层,将与空气发生反应,假定气相为平衡反应,气体中存在 O_2,O,N_2,N,CO,CN,CO_2,C_1,C_2,C_3,C_4,C_5 等 12 个组元(忽略次要的组元 C_2N_2,C_4N_2 等),可能的反应及其平衡常数列于表 7.9.

各组元的分压 p_i 与质量比数 Y_i 之间的关系为

$$p_i = \frac{\overline{M}}{M_i}p_e Y_i \tag{7.6.52}$$

式中 $\overline{M} = 1/\sum_i (Y_i/M_i)$

表 7.9　气相反应及其平衡常数

($\log_{10} K_p = a + b/T(\mathrm{K})$)

反应式	平衡常数(p_i(atm))	a	$b\times10^{-4}$
$O_2 \rightleftharpoons 2O$	$K_{pO}=(p_O)^2/p_{O_2}$	6.80	−2.60
$N_2 \rightleftharpoons 2N$	$K_{pN}=(p_N)^2/p_{N_2}$	7.00	−5.05
$C+O \rightleftharpoons CO$	$K_{pCO}=p_{CO}/(p_C p_O)$	−7.43	5.72
$CO+O \rightleftharpoons CO_2$	$K_{pCO_2}=p_{CO_2}/(p_{CO} p_O)$	−8.00	2.80
$C+N \rightleftharpoons CN$	$K_{pCN}=p_{CN}/(p_C p_N)$	−6.63	4.22
$2C \rightleftharpoons C_2$ $3C \rightleftharpoons C_3$ $4C \rightleftharpoons C_4$ $5C \rightleftharpoons C_5$	(这 4 个平衡常数见表 7.8)		

这样,根据方程(7.5.88),反应面上元素的质量比数可写作($\tilde{\theta}_O=0,\tilde{\theta}_N=0,\tilde{\theta}_C=1$):

$$\tilde{Y}_O{}^* = \left(Y_O + Y_{O_2} + \frac{M_O}{M_{CO}}Y_{CO} + \frac{2M_O}{M_{CO_2}}Y_{CO_2}\right)^* = \frac{(1+\bar{\beta}_c{}^* B)(Y_O+Y_{O_2})_e}{1+B} \tag{7.6.53}$$

$$\tilde{Y}_N{}^* = \left(Y_N + Y_{N_2} + \frac{M_N}{M_{CN}}Y_{CN}\right)^* = \frac{(1+\bar{\beta}_c{}^* B)(Y_N+Y_{N_2})_e}{1+B} \tag{7.6.54}$$

$$\tilde{Y}_C{}^* = \left(Y_{C_1} + Y_{C_2} + Y_{C_3} + Y_{C_4} + Y_{C_5} + \frac{M_C}{M_{CO}}Y_{CO} + \frac{M_C}{M_{CN}}Y_{CN} + \frac{M_C}{M_{CO_2}}Y_{CO_2}\right)^* = \frac{(1-\bar{\beta}_c{}^*)B}{1+B} \tag{7.6.55}$$

式中,外缘空气中氧和氮元素的质量比数分别取 $\tilde{Y}_{Oe}=(Y_O+Y_{O_2})_e=0.232$,$\tilde{Y}_{Ne}=(Y_N+Y_{N_2})_e=0.768$.

在假定反应面位置 $\bar{\beta}_c{}^*$ 和引射量 B 的条件下,反应面上 12 个组元的浓度可以通过 3 个方程(7.6.53)~(7.6.55)和 9 个平衡常数来计算(假定反应面上的温度和压力都是已知的). 有了 $Y_i{}^*$ 值,壁面浓度就可由方程(7.5.85)确定. 这些表面浓度必须满足表面反应的化学约束条件,由此可最后确定引射量 B.

7.6.3 表面温度的确定

以上讨论了碳烧蚀表面的质量相容关系. 根据这些关系，在一定的外流条件和假定的表面温度下可求出传质参数 B 值，并由此算出烧蚀率 $\dot{m}_C$. 现在进一步讨论如何确定表面温度.

表面温度可以通过气-固交界面上能量平衡关系来确定. 参看图 7.14，在计及辐射、引射情况下气-固交界面上的能量相容关系式可写作

$$q_b = -q_w + \alpha q_R - \dot{m}_w h_w + \dot{m}_w h_C(\text{固}) - q_{Rw} \tag{7.6.56}$$

式中，q_b = 传入固体内部的热通量；$-q_w$ = 从气体边界层传入交界面的热通量；$\dot{m}_w h_w$ = 引射质量从交界层带走的能流；$\dot{m}_w h_C$(固) = 由于表面反应从固体进入交界面的能量；αq_R = 高温气体辐射传递给表面的辐射热流；$q_{Rw} = \varepsilon\sigma T_w^4$ = 从表面向外辐射所损失的能量；h_w 和 h_C(固)分别为表面上气体混合焓和固体焓；α, ε 和 σ 分别为表面材料吸收系数、辐射系数和斯蒂芬-玻尔兹曼常数. 高温气体的辐射热通量 q_R 见第 7.2 节.

我们利用方程(7.6.53)～(7.6.55)和方程(7.5.100)，可将热平衡方程(7.6.56)写作

$$q_b = \alpha_h(0)(h_{sfe} - h_{fw} + I^* \Delta h_{ch}) - \alpha_C(0) B \bar{L}_v + \alpha q_R - \varepsilon\sigma T_w^4 \tag{7.6.57}$$

式中，$\bar{L}_v$ 和 Δh_{ch} 分别为平均升华热和气相反应热，其定义为

$$\bar{L}_v = (1-\varphi) L_{C1} + \sum_E \varphi_E L_E \tag{7.6.58}$$

式中，L_E 为碳蒸气的升华热，即

$$L_E = h_E(\text{气}) - h_E(\text{固}) \tag{7.6.59}$$

气相反应热为

$$\begin{aligned}\Delta h_{ch} = &-\sum_{i=O,N}[(Y_{i2})_e - (1+B)(Y_{i2})_w]\Delta Q_{i2} \\ &+ \sum_{i=O,N}[(Y_i + Y_{i2})_e - (1+B)(Y_i + Y_{i2})_w]\Delta Q_{Ci} \\ &+ \sum_{E=C_2}^{C_5}[(1+B)Y_{Ew} - \varphi_E B]\Delta Q_E \end{aligned} \tag{7.6.60}$$

式中

$$\Delta Q_{i2} = h_i^0 - h_{i2}^0 = h_i^0 \quad \text{离解热} \tag{7.6.61a}$$

$$\Delta Q_{Ci} = h_i^0 - \frac{M_{Ci}}{M_i} h_{Ci}^0 + \frac{M_C}{M_i} h_C^0 \quad \text{氧化热或氮碳反应热} \tag{7.6.61b}$$

$$\Delta Q_E = h_C^0 - h_E^0 \quad (E = C_2, C_3, C_4, C_5) \quad \text{碳蒸气的分离解} \tag{7.6.61c}$$

各种反应的反应热和升华热列于表 7.10.

表 7.10　反应热(J/g)

气　相　反　应		升　华　热
$\Delta Q_{O_2}=15\,480$	$\Delta Q_{C_2}=25\,520$	$L_{C_1}=59\,410$
$\Delta Q_{N_2}=33\,470$	$\Delta Q_{C_3}=38\,490$	$L_{C_2}=33\,890$
		$L_{C_3}=20\,920$
$\Delta Q_{CO}=66\,940$	$\Delta Q_{C_4}=40\,170$	$L_{C_4}=12\,950$
$\Delta Q_{CN}=52\,300$	$\Delta Q_{C_5}=43\,930$	$L_{C_5}=15\,480$

根据方程(7.6.33),传入固体内部的热流可表示为

$$q_{\mathrm{b}}=\frac{\lambda_{\mathrm{s}}\dot{s}(T_{\mathrm{w}}-T_0)}{k_{\mathrm{s}}D_{\mathrm{s}}}=\frac{\rho_{\mathrm{s}}c_{\mathrm{s}}\dot{s}(T_{\mathrm{w}}-T_0)}{D_{\mathrm{s}}}\tag{7.6.62}$$

式中,非定常烧蚀因子 D_s 由方程(7.6.35)给出. 对于定常烧蚀,$D_s=1$. 将方程(7.6.62)代入方程(7.6.57),并注意到 $-\dot{m}_C=\rho_C\dot{s}=\dot{m}_w=\alpha_c(0)B$,则热平衡方程最终可写作

$$\frac{\varepsilon\sigma T_{\mathrm{w}}^4}{\alpha_{\mathrm{h}}(0)}+\frac{I(0)Bc_{\mathrm{s}}(T_{\mathrm{w}}-T_0)}{fD_{\mathrm{s}}}+h_{\mathrm{fw}}-\frac{\alpha q_{Rg}}{\alpha_{\mathrm{h}}(0)}=h_{\mathrm{sfe}}+I^*\Delta h_{\mathrm{ch}}-I(0)B\bar{L}_{\nu}\tag{7.6.63}$$

式中

$$f\equiv\frac{\dot{m}_C}{\dot{m}_S}=\frac{\text{热化学烧蚀量}}{\text{材料总烧蚀量}}\tag{7.6.64}$$

为热化学烧蚀量比数,$\dot{m}_S=\dot{m}_C+\dot{m}_{机}$,这里 $\dot{m}_{机}$ 为机械剥蚀量.

在一定的外流条件下,我们可以从方程(7.6.63)确定出 T_w 和 B 之间的关系,将此结果与第 7.6.2 节讨论的质量守恒关系式(如方程(7.6.53)～(7.6.55))联立,可最终确定出表面温度(T_w)和相应的烧蚀量(B 值).

以上以石墨材料为例,讨论了高超声速飞行器上烧蚀表面温度的计算方法. 关于其他烧蚀材料(如玻璃材料、热塑性材料、增强塑料和复合材料)的烧蚀分析,可参考文献[8]～[13].

最后,讨论高超声速飞行器上非烧蚀表面的温度的计算方法. 对非烧蚀表面而言,其表面的能量相容关系(7.6.56)简化为

$$q_{\mathrm{b}}=-q_{\mathrm{w}}+\alpha q_{\mathrm{R}}-q_{\mathrm{Rw}}\tag{7.6.65}$$

根据外流条件和表面材料的物理特性,可计算出 q_b 值. 将求得的 q_b 值代入方程(7.6.31)就可获得表面温度随时间的变化.

第 8 章　湍流反应流

8.1 引　言

具有化学反应的湍流流动无疑是极为复杂的物理化学现象，近一二十年来，各有关学科的研究活动，包括先进实验技术的应用或计算方法的改进，都已取得引人注目的研究进展. 这门学科已是国内外相当重要的前沿研究课题，这项研究既有重要的理论意义，也有广泛的应用前景. 从核反应堆动力厂锅炉、喷气发动机燃烧室到化学激光和高速飞行器再入物理中的尾迹流动等，这些实用问题都或多或少地牵涉到化学反应与湍流相互作用的内容，统称为湍流反应流.

本章主要内容分 4 部分：第 1 部分是有关湍流多组元反应气体的守恒方程组（见第 8.2 节）. 这与第 5 章的多组元反应气流守恒方程组不同之处在于增添了湍流的影响. 由于密度也有脉动量，在可压缩湍流中一般采用质量加权平均而不用通常的雷诺平均. 因为是 Favre(1969) 首先提出来的，所以又称法富尔平均. 由此建立起来的方程组内出现了类似雷诺应力的一些脉动量的关联项，它们需要给予模式化的处理，即所谓封闭问题. 其中，值得一提的是扩散方程中的化学生成项. 这个平均化学反应率$\bar{\omega}_i$ 是由化学动力学和多个因变量组成的高度非线性项. 求解$\bar{\omega}_i$ 是湍流反应流中的一大难题.

第 2 部分是封闭问题的一个特例. 当马赫数比较低（实际上只要不超过 5），通过量级估计以及一些实验结果，可使问题取得大幅度的简化，以至于法富尔平均与雷诺平均相一致. 于是一些脉动量的关联项可以直接利用不可压缩流的湍流模式. 而这方面的湍流研究已有几十年的历程，并有足够多的参考资料，我们在第 8.3 节

中对湍流模式作了扼要阐述，重点介绍雷诺应力的二阶矩模式，k-ε 二方程以及代数应力模式. 这些是在湍流反应流中可能用到的内容. 尽管低马赫数的假设似乎有很大局限性，实际上在这个范围内，湍流反应流的实用问题还是相当多的.

第 3 部分是关于概率密度函数方法(见第 8.4 节). 纵观湍流的模拟方法，大体上分为 3 大类：其一是直接数值模拟(DNS)，包括大涡模拟(LES)，在工程应用上有计算量太大之嫌. 其二是模式理论，如 k-ε 二方程和雷诺应力模式等，解决了大量的工程问题. 其三便是现在提到的概率密度函数(pdf)方法. 实验中用的系综平均与随机函数统计方法的 pdf 是等价的. 概率密度函数方法对湍流输运和化学反应速率有关的项都是以封闭形式出现，可以精确计算，不需要进行模化处理. 关于 pdf 的物理概念，文献[18]第 6 章对此有严谨的描述. 文献[8]是本章的重要参考文献之一.

第 4 部分是关于化学反应湍流边界层的近似计算方法(见第 8.5 节).

8.2 用法富尔平均的基本方程

8.2.1 法富尔平均

反应气体湍流的基本方程与不可压缩湍流的基本方程不一样. 由于密度也有脉动量，因此，在可压缩流中一般采用法富尔(Favre)平均，即质量加权平均. 所有因变量中除了 p 和 ρ 而外，其他均用这样的平均，其定义为[5]

$$\tilde{v}_i = \overline{\rho v_i}/\bar{\rho} \tag{8.2.1}$$

式中，符号"～"表示法富尔平均，而"－"表示通常的雷诺平均. 因此，i 组元的速度可以分解为

$$\begin{aligned} v_i &= \tilde{v}_i + v_i'' \quad \text{法富尔平均} \\ &= \bar{v}_i + v_i' \quad \text{雷诺平均} \end{aligned} \tag{8.2.2}$$

式中，v_i'为熟知的雷诺平均脉动速度，而且 $\overline{v_i'}=0$，v_i''是相对于法富尔平均的脉动速度，但$\overline{v_i''}\neq 0$. 另外，p 和 ρ 只用雷诺平均

$$p = \bar{p} + p', \quad \rho = \bar{\rho} + \rho' \tag{8.2.3}$$

下面介绍几个有用的关系式

$$\overline{\rho v_i}=\overline{(\bar{\rho}+\rho')(\tilde{v}_i+v_i'')}=\bar{\rho}\tilde{v}_i+\overline{(\bar{\rho}+\rho')v_i''}=\bar{\rho}\tilde{v}_i+\overline{\rho v_i''}$$

由定义(8.2.1),有

$$\overline{\rho v_i''}=0 \tag{8.2.4}$$

和

$$\begin{aligned}\overline{\rho v_i v_j}&=\overline{(\bar{\rho}+\rho')(\tilde{v}_i\tilde{v}_j+\tilde{v}_i v_j''+\tilde{v}_j v_i''+v_i''v_j'')}\\&=\bar{\rho}\tilde{v}_i\tilde{v}_j+\overline{\rho v''_i v_j''}\end{aligned} \tag{8.2.5}$$

此式类同于不可压缩流的相应关系式,此时如取 $\rho=$常值,即与$\overline{v_i v_j}=\bar{v}_i\bar{v}_j+\overline{v_i'v_j'}$类同. 从式(8.2.4)还可给出雷诺平均值与质量加权平均值之间的关系

$$\overline{\rho v_i''}=\overline{(\bar{\rho}+\rho')v_i''}=0$$

所以

$$\overline{v_i''}=-\overline{\rho' v_i''}/\bar{\rho} \tag{8.2.6}$$

由于

$$\bar{v}_i=\tilde{v}_i+\overline{v_i''}$$

得出 $\tilde{v}_i$ 与 $\bar{v}_i$ 之间的关系如下

$$\tilde{v}_i-\bar{v}_i=-\overline{v_i''}=\overline{\rho' v_i''}/\bar{\rho} \tag{8.2.7}$$

再从

$$\begin{aligned}\overline{\rho v_i}&=\bar{\rho}\bar{v}_i+\overline{\rho' v_i'} \quad \text{(雷诺平均)}\\&=\bar{\rho}\tilde{v}_i \quad \text{(法富尔平均)}\end{aligned}$$

所以

$$\tilde{v}_i-\bar{v}_i=\overline{\rho' v_i'}/\bar{\rho} \tag{8.2.8}$$

从上两式还可看出

$$\overline{\rho' v_i'}=\overline{\rho' v_i''} \tag{8.2.9}$$

8.2.2 基本方程

多组元气体守恒方程组已在第 5.4 节中给出,用法富尔平均的湍流方程组有:

连续方程

$$\frac{\partial\bar{\rho}}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\bar{\rho}\tilde{v}_\alpha)=0 \tag{8.2.10}$$

动量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{v}_i)+\frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}\tilde{v}_i\tilde{v}_j)=-\frac{\partial\bar{p}}{\partial x_i}+\frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\tau}_{ij}-\overline{\rho v_i''v_j''}) \tag{8.2.11a}$$

$$\bar{\tau}_{ij}=\mu\left(\frac{\partial\tilde{v}_i}{\partial x_j}+\frac{\partial\tilde{v}_j}{\partial x_i}-\frac{2}{3}\frac{\partial\tilde{v}_\alpha}{\partial x_\alpha}\delta_{ij}\right)\tag{8.2.11b}$$

上面两个方程如用通常的雷诺平均，则得

$$\frac{\partial\bar{\rho}}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\bar{\rho}\bar{v}_\alpha+\underset{\sim\sim\sim}{\overline{\rho' v_\alpha'}})=0$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\bar{v}_i)+\frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho}\bar{v}_i\bar{v}_j)$$

$$=-\frac{\partial\bar{p}}{\partial x_i}+\frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\tau}_{ij}-\overline{\rho v_i' v_j'}-\underset{\sim\sim\sim}{\bar{v}_i\overline{\rho' v_j'}}-\underset{\sim\sim\sim}{\bar{v}_j\overline{\rho' v_i'}})$$

将此两式与方程(8.2.10)、(8.2.11a)相比，雷诺平均的方程中增多了下面注有“～～～”符号的项，而这些项均是有待模式化的未知量，这充分说明为什么对可压缩湍流需要采用法富尔平均的缘由.

能量方程，用静焓表示的形式为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{h})+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\bar{\rho}\tilde{v}_\alpha\tilde{h})=\frac{\partial\bar{p}}{\partial t}+\tilde{v}_\alpha\frac{\partial\bar{p}}{\partial x_\alpha}+\overline{v_\alpha''\frac{\partial p}{\partial x_\alpha}}-\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\bar{q}_\alpha+\overline{\rho v_\alpha'' h''})+\overline{\tau_{ij}\frac{\partial v_i}{\partial x_j}}\tag{8.2.12}$$

式中

$$\bar{q}_\alpha=-\frac{\mu}{Pr_t}\left[\frac{\partial\tilde{h}}{\partial x_\alpha}+(Le-1)\sum_i\tilde{h}_i\frac{\partial\tilde{Y}_i}{\partial x_\alpha}+\sum_i L\overset{T}{e}\tilde{h}_i\frac{\partial\tilde{T}}{\partial x_\alpha}\right]$$

用总焓($h_s=h+v^2/2$)表示的能量方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{h}_s)+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\bar{\rho}\tilde{v}_\alpha\tilde{h}_s)=\frac{\partial\bar{p}}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\bar{q}_\alpha+\overline{\rho v_\alpha'' h_s''})+\frac{\partial}{\partial x_j}(\tilde{v}_i\bar{\tau}_{ij}+\overline{v_i''\tau_{ij}})\tag{8.2.13}$$

扩散方程

用等扩散系数假设并忽略热扩散项，则有

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{Y}_i)+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\bar{\rho}\tilde{v}_\alpha\tilde{Y}_i)=\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\overline{\rho\mathscr{D}\frac{\partial Y_i}{\partial x_\alpha}}-\overline{\rho v_i'' Y_i''}\right)+\bar{\omega}_i\tag{8.2.14}$$

上式最后一项是化学生成项，在一个封闭系统中，各化学组元虽有增有减，但总数不变，在各个扩散方程中，化学生成项的法富尔平均$\bar{\omega}_i$ 的表达式还是很复杂的，在后面将予以论述.

状态方程

$$\bar{p}=\frac{\hat{R}}{\hat{M}}\overline{\rho T}=\frac{\hat{R}}{\hat{M}}\bar{\rho}\tilde{T}\tag{8.2.15}$$

8.2.3 边界层方程

上一节对湍流反应流守恒方程组给出完整的表达式，式中众多脉动量的相关量还有待进一步提出模式化的封闭方案，比之低速不可压缩流的难度更大. 在实用中，根据需要可以进行相应的简化，最简单的例子是雷诺数较高、黏性项比之惯性项和压力项小得很多且可以忽略不计，再加上单一气体的假设，这便是可压缩无黏流动，其基本方程由连续方程、动量方程和能量方程组成，即

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho v_\alpha)=0$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_i)+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho v_\alpha v_i)=-\frac{\partial p}{\partial x_i}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h)+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho v_\alpha h)=\frac{\partial p}{\partial t}+v_\alpha\frac{\partial p}{\partial x_\alpha}-\frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha}$$

或

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h_s)+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho v_\alpha h_s)=\frac{\partial p}{\partial t}-\frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha}$$

还有 1 个状态方程，能量方程用静焓 h 表示或用总焓 h_s 表示. 上述无黏流方程已在前面第 4 章得到应用，本节介绍另一类的重要简化，即边界层近似[2]. 现就非定常二维可压缩湍流边界层方程简述如下：

连续方程

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(\bar{\rho}\tilde{u})+\frac{\partial}{\partial y}(\bar{\rho}\tilde{v})=0 \tag{8.2.16}$$

x-**动量方程**

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{u})+\frac{\partial}{\partial x}(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{u})+\frac{\partial}{\partial y}(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{v})\\&=-\frac{\partial \bar{p}}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}(\bar{\tau}_{xx}-\overline{\rho u''u''})+\frac{\partial}{\partial y}(\bar{\tau}_{xy}-\overline{\rho u''v''})\end{aligned} \tag{8.2.17}$$

y-**动量方程**

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{v})+\frac{\partial}{\partial x}(\bar{\rho}\tilde{v}\tilde{u})+\frac{\partial}{\partial y}(\bar{\rho}\tilde{v}\tilde{v})\\&=-\frac{\partial \bar{p}}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial x}(\bar{\tau}_{yx}-\overline{\rho u''v''})+\frac{\partial}{\partial y}(\bar{\tau}_{yy}-\overline{\rho v''v''})\end{aligned} \tag{8.2.18}$$

能量方程(用总焓 h_s 表示)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{h}_s)+\frac{\partial}{\partial x}(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{h}_s)+\frac{\partial}{\partial y}(\bar{\rho}\tilde{v}\tilde{h}_s)$$

$$= -\frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(-\bar{q}_x - \overline{\rho u'' h_s''} + \overline{u\tau_{xx}} + \overline{v\tau_{yx}})$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y}(-\bar{q}_y - \overline{\rho v'' h_s''} + \overline{u\tau_{xy}} + \overline{v\tau_{yy}}) \tag{8.2.19}$$

扩散方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\,\tilde{Y}_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\bar{\rho}\,\tilde{u}\,\tilde{Y}_i) + \frac{\partial}{\partial y}(\bar{\rho}\,\tilde{v}\,\tilde{y}_i)$$

$$= \frac{\partial}{\partial x}\left(\overline{\rho\mathscr{D}\frac{\partial Y_i}{\partial x}} - \overline{\rho u'' Y_i''}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\overline{\rho\mathscr{D}\frac{\partial Y_i}{\partial y}} - \overline{\rho v'' Y_i''}\right) + \bar{\dot{\omega}}_i \tag{8.2.20}$$

式中

$$\left.\begin{aligned} \bar{\tau}_{xx} &= \overline{2\mu\frac{\partial u}{\partial x}}, \qquad \bar{\tau}_{yy} = \overline{2\mu\frac{\partial v}{\partial y}} \\ \bar{\tau}_{xy} &= \bar{\tau}_{yx} = \overline{\mu\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)} \\ \bar{q}_x &= -\overline{\lambda\frac{\partial T}{\partial x}}, \qquad \bar{q}_y = -\overline{\lambda\frac{\partial T}{\partial y}} \end{aligned}\right\} \tag{8.2.21}$$

在基本方程(8.2.16)～(8.2.20)中，用边界层近似将方程中各项的量级加以比较，从而可以使方程得到大幅度的简化.首先我们讨论层流的情况，此时方程中不出现脉动量，而一些因变量也不需要用“－”或“～”这样的符号，于是方程(8.2.16)～(8.2.20)变为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) = 0 \tag{8.2.22}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho uu) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho vu) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}(\tau_{xx}) + \frac{\partial}{\partial y}(\tau_{xy}) \tag{8.2.23}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho uv) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho vv) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x}(\tau_{yx}) + \frac{\partial}{\partial y}(\tau_{yy}) \tag{8.2.24}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h_s) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u h_s) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v h_s) = \frac{\partial p}{\partial t}$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x}(-q_x + u\tau_{xx} + v\tau_{yx}) + \frac{\partial}{\partial y}(-q_y + u\tau_{xy} + v\tau_{yy}) \tag{8.2.25}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u Y_i) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v Y_i) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\rho\mathscr{D}\frac{\partial Y_i}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\rho\mathscr{D}\frac{\partial Y_i}{\partial y}\right) \tag{8.2.26}$$

让 δ 代表边界层厚度，L 为参考长度，$\delta/L \ll 1$. 一些熟知的量级估计有

$$\left.\begin{array}{l}\rho, p = O(1), u = O(1), h, h_s, T = O(1), \dfrac{\partial}{\partial t} = O(1) \\ \dfrac{\partial}{\partial x} = O(1), \dfrac{\partial}{\partial y} = O(\delta^{-1}), v = O(\delta)\end{array}\right\} \tag{8.2.27}$$

方程中的一些项的量级估计如下

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = O(\delta) = \mu\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right) \simeq \mu\frac{\partial u}{\partial y}, \qquad \mu = O(\delta^2)$$

τ_{xx} 和 $\tau_{yy} = O(\delta^2)$ 与 μ 的量级相同，于是

$$\tau_{xx}, \tau_{yy} \ll \tau_{xy}$$

由于

$$\frac{\partial q_y}{\partial y} \backsim O(1), \quad q_y = O(\delta) = -\lambda\frac{\partial T}{\partial y}, \quad \lambda = O(\delta^2)$$

$$q_x = -\lambda\frac{\partial T}{\partial x} = O(\delta^2)$$

最后可得相应于方程(8.2.16)～(8.2.20)的层流边界层方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) = 0 \tag{8.2.28}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v u) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}\tau_{yx} \tag{8.2.29}$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0 \tag{8.2.30}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h_s) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u h_s) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v h_s) = \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}(-q_y + u\tau_{xy}) \tag{8.2.31}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u Y_i) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v Y_i) = \frac{\partial}{\partial y}\left(\rho\mathscr{D}\frac{\partial Y_i}{\partial y}\right) + \dot{\omega}_i \tag{8.2.32}$$

下面一些简化关系属于湍流方程，也可用于式(8.2.4)的封闭条件，暂用通常的雷诺平均.

1. T' 与 u' 的关系

利用
$$h_s = h + u^2/2$$

$$\bar{h}_s + h_s' = \bar{h} + h' + \frac{1}{2}\bar{u}^2 + \bar{u}u' + \frac{1}{2}u'u'$$

平均后得

$$\bar{h}_s = \bar{h} + \frac{1}{2}\bar{u}^2 + \frac{1}{2}\overline{u'u'}$$

两式相减

$$h_s' = h' + \bar{u}u' + \frac{1}{2}u'u' - \frac{1}{2}\overline{u'u'}$$

上式最后两项相减,应为小量,可以忽略不计. 另外在绝热条件下,h_s 应为常值,则 $h_s'=0$,因此

$$h' + \bar{u}u' = 0$$

设 c_p 为常值,$c_pT' = -\bar{u}u'$ 则

$$\frac{T'}{\overline{T}} = -\bar{u}\frac{u'}{c_p\overline{T}} = -(\gamma-1)\overline{M}^2\frac{u'}{\bar{u}} = -\alpha\frac{u'}{\bar{u}} \tag{8.2.33}$$

式中

$$\alpha = (\gamma-1)\overline{M}^2 = (\gamma-1)\frac{\bar{u}^2}{\gamma R\overline{T}} = \frac{\bar{u}^2}{c_p\overline{T}}$$

$\overline{M}$ 为马赫数. 式(8.2.33)是根据只适用于低马赫数下的一些假设而建立的,但经验表明,这个关系式适用于 $\overline{M}$ 不超过 5 的可压缩湍流边界层.

2. ρ' 与 u' 的关系

用 $p=\rho RT$ 的展开式

$$\bar{p} + p' = R(\bar{\rho}\overline{T} + \bar{\rho}T' + \rho'\overline{T})$$

其间考虑到 $\rho'T'/(\bar{\rho}\overline{T})\ll 1$ 而将最后一项 $\rho'T'$ 忽略掉.

$$\bar{p}\left(1+\frac{p'}{\bar{p}}\right) = R\bar{\rho}\overline{T}\left(1+\frac{T'}{\overline{T}}+\frac{\rho'}{\bar{\rho}}\right)$$

类同式(8.2.8),$\widetilde{T}-\overline{T}=\overline{\rho'T''}/\bar{\rho}=\overline{\rho'T'}/\bar{\rho}$,所以 $\widetilde{T}=\overline{T}$,则 $\bar{p}=R\bar{\rho}\widetilde{T}=R\bar{\rho}\overline{T}$,于是 $p'/\bar{p}=T'/\overline{T}+\rho'/\bar{\rho}$

根据 Kistler(1959)的实验结果,也是在马赫数小于 5 的情况下给出 $T'/\overline{T}+\rho'/\bar{\rho}\approx 0$,结合式(8.2.33)求得

$$\rho'/\bar{\rho} = \alpha u'/\bar{u} \tag{8.2.34}$$

再从式(8.2.7)或(8.2.8)得知

$$\tilde{u}-\bar{u} = \overline{\rho'u'}/\bar{\rho} = \overline{\rho'u''}/\bar{\rho}$$

$$\tilde{v}-\bar{v} = \overline{\rho'v'}/\bar{\rho} = \overline{\rho'v''}/\bar{\rho}$$

关于 $\overline{\rho'v''}$ 的量级,将式(8.2.34)两边乘以 v'' 而后平均得

$$\overline{\rho'v''} = \alpha(\bar{\rho}/\bar{u})\,\overline{u'v''}$$

由于 $\alpha=0(1)$,$\bar{\rho}/\bar{u}=0(1)$,$\overline{\rho'v''}=0(\delta)$,$\overline{\rho'u''}=0(\delta^2)$,从而得出重要的结果,即

$$\tilde{u} = \bar{u}$$

而

$$\tilde{v} \neq \bar{v}, \qquad \tilde{v} = \bar{v} + \overline{\rho' v'}/\bar{\rho}$$

这就是说,在边界层的近似下,$\tilde{u}$ 与 $\bar{u}$ 可以交换使用,而对 v 则不行.

下面给出方程(8.2.16)～(8.2.20)经过简化后的形式:

连续方程

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\bar{\rho}\,\tilde{u}) + \frac{\partial}{\partial y}(\overline{\rho v}) = 0 \tag{8.2.35}$$

x-动量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\,\tilde{u}) + \frac{\partial}{\partial x}(\bar{\rho}\,\tilde{u}\,\tilde{u}) + \frac{\partial}{\partial y}(\overline{\rho v}\,\tilde{u}) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\bar{\mu}\frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} - \bar{\rho}\,\widetilde{u''v''}\right) \tag{8.2.36a}$$

利用连续方程,上式又可写成

$$\bar{\rho}\frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} + \bar{\rho}\,\tilde{v}\frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} + \overline{\rho v}\frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\bar{\mu}\frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} - \bar{\rho}\,\widetilde{u''v''}\right) \tag{8.2.36b}$$

式中

$$\overline{\rho v} = \bar{\rho}\,\bar{v} + \overline{\rho' v'} = \bar{\rho}\,\tilde{v} \tag{8.2.37}$$

y-动量方程

$$-\frac{\partial \bar{p}}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y}(\bar{\rho}\,\widetilde{v''v''}) = 0 \tag{8.2.38}$$

能量方程

$$\bar{\rho}\frac{\partial \tilde{h}_s}{\partial t} + \bar{\rho}\,\tilde{u}\frac{\partial \tilde{h}_s}{\partial x} + \overline{\rho v}\frac{\partial \tilde{h}_s}{\partial y} = \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}\left(\bar{\mu}\,\tilde{u}\frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} - \bar{q}_y - \bar{\rho}\,\widetilde{v''h_s''}\right) \tag{8.2.39a}$$

式中

$$\bar{q}_y = -\bar{\lambda}\frac{\partial \bar{T}}{\partial y} = -\frac{\bar{\lambda}}{c_p}\frac{\partial \tilde{h}}{\partial y} = -\frac{\bar{\mu}}{Pr}\left(\frac{\partial \tilde{h}_s}{\partial y} - \tilde{u}\frac{\partial \tilde{u}}{\partial y}\right)$$

所以,式(8.2.39a)又可写成

$$\bar{\rho}\frac{\partial \tilde{h}_s}{\partial t} + \bar{\rho}\,\tilde{u}\frac{\partial \tilde{h}_s}{\partial x} + \overline{\rho v}\frac{\partial \tilde{h}_s}{\partial y} = \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}\left[\bar{\mu}\,\tilde{u}\frac{\partial \tilde{u}}{\partial y}\left(1 - \frac{1}{Pr}\right) + \frac{\bar{\mu}}{Pr}\frac{\partial \tilde{h}_s}{\partial y} - \bar{\rho}\,\widetilde{v''h_s''}\right] \tag{8.2.39b}$$

扩散方程

$$\bar{\rho}\frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial t} + \bar{\rho}\,\tilde{u}\frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial x} + \overline{\rho v}\frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\overline{\rho \mathscr{D}\frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial y}}\right) + \bar{\dot{\omega}}_i \tag{8.2.40}$$

8.2.4 封闭问题

前面给出的方程组(8.2.10)～(8.2.14)还不能进行计算，因为方程中有些未知量有待模式化的处理，构成所谓封闭问题. 从前面边界层方程的近似处理过程中，在低马赫数(M 不超过 5)的可压缩气流中，我们取得了 $\tilde{u}=\bar{u}$ 的重要简化，现在对一般的流动情况显然也包括 $\tilde{v}=\bar{v}$，也就是 $\tilde{u}_\alpha=\bar{u}_\alpha$. 在低马赫数的近似条件下，质量加权平均已与通常的雷诺平均相同，于是脉动量的相关量的模式就可以直接用低速流的湍流模式. 另外，由于 $\overline{\rho' u'' v''} \ll \bar{\rho}\,\overline{u'' v''}$，所以 $\overline{\rho u'' v''} \simeq \bar{\rho}\,\overline{u'' v''}$. 方程有待处理的未知量可以分为两类：

(1) 扩散流量，如 $\overline{u_\alpha'' u_j''}$，$\overline{u_\alpha'' Y_i''}$，$\overline{u_\alpha'' h''}$ 等；

(2) 平均化学生成率，$\bar{\dot{\omega}}_i$.

关于湍流扩散流量的处理，在低马赫数的情况下见下一节的“湍流模式”，对于一般的情况，要借助于概率密度函数(probability dencity function＝pdf)的方法，将在再下一节予以论述.

求解平均反应生成率 $\bar{\dot{\omega}}_i$ 是湍流反应流的核心问题. $\bar{\dot{\omega}}_i$ 的反应速率是由化学动力学和多个因变量组成的高度非线性项，取极为简单的反应式为例



$$\mathscr{M}_1 + \mathscr{M}_2 \xrightarrow{k_f} \mathscr{M}_3 \tag{8.2.41}$$

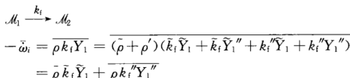
组元 $\mathscr{M}_1$ 的平均消失率为

$$-\bar{\dot{\omega}}_i = (\widetilde{\rho k}_f)(\bar{\rho}\,\tilde{Y}_1\tilde{Y}_2 + \overline{\rho Y_1'' Y_2}) + \overline{\rho(\rho k_f)'' Y_2''}\,\tilde{Y}_1 + \overline{\rho(\rho k_f)'' Y_1''}\,\tilde{Y}_2 + \rho\overline{(\rho k_f)'' Y''_1 Y''_2}$$

如果密度 ρ 与反应率常数 k_f 均为常值，则上式简化为

$$-\bar{\dot{\omega}}_1 = \rho^2 k_f(\tilde{Y}_1\tilde{Y}_2 + \overline{Y_1'' Y_2''})$$

反应式(8.2.41)的进一步简化可以考虑当反应组元 Y_1，Y_2 的浓度相差很大时，$Y_1 \ll Y_2$，化学生成项将取决于浓度小的组元，因此可以用下列反应式作为理想模式



$$\mathscr{M}_1 \xrightarrow{k_f} \mathscr{M}_2$$

$$\begin{aligned} -\bar{\dot{\omega}}_i &= \overline{\rho k_f Y_1} = \overline{(\bar{\rho}+\rho')(\tilde{k}_f\tilde{Y}_1 + \tilde{k}_f\tilde{Y}_1'' + k_f''\tilde{Y}_1 + k_f'' Y_1'')} \\ &= \bar{\rho}\,\tilde{k}_f\tilde{Y}_1 + \overline{\rho k_f'' Y_1''} \end{aligned}$$

此式表明，湍流影响只是表现在最后一项. 如果 k_f 为常值，则该项也就消失了. 反应率常数 k 一般用阿伦纽斯(Arshenius)公式表示

$$k = B\,e^{-T_a/T} \tag{8.2.42}$$

式中，B 和 T_a 均为常值，T_a 是由活化能 E 定义的温度，即 $T_a = E/\hat{R}$，$\hat{R}$ 为普适气体

常数. 现在将温度用法富尔平均展开

$$k = Be^{-\frac{T_a}{\widetilde{T}}(1+\frac{T''}{\widetilde{T}})^{-1}} = Be^{-\frac{T_a}{\widetilde{T}}\left(1-\frac{T''}{\widetilde{T}}+\frac{T''^2}{\widetilde{T}^2}-\cdots\right)}$$

令

$$A = T_a/\widetilde{T}, \theta = T''/\widetilde{T}$$

$$\sum = (1+\theta)^{-1} = 1-\theta+\theta^2-\theta^3+\cdots$$

$$k = Be^{-A+A\theta\Sigma} = Be^{-A} \cdot e^{A\theta\Sigma}$$

$$= Be^{-A}\left[1+\frac{A\theta\Sigma}{1!}+\frac{(A\theta\Sigma)^2}{2!}+\frac{(A\theta\Sigma)^3}{3!}+\cdots\right]$$

利用

$$\sum{}^2 = (1+\theta)^{-2} = 1-2\theta+3\theta^2-4\theta^3+\cdots+(-1)^l\binom{n}{l}\theta^l$$

$$\sum{}^3 = (1+\theta)^{-3} = 1-3\theta+6\theta^2-10\theta^3+15\theta^4-\cdots$$

$$\sum{}^4 = (1+\theta)^{-4} = 1-4\theta+10\theta^2-20\theta^3+35\theta^4-\cdots$$

最后得

$$k = Be^{-T_a/\widetilde{T}}\left[1+\frac{T_a}{\widetilde{T}^2}T''+\left(\frac{T_a{}^2}{2\widetilde{T}^4}-\frac{T_a}{\widetilde{T}^3}\right)(T'')^2+\left(\frac{T_a{}^3}{6\widetilde{T}^6}-\frac{T_a{}^2}{\widetilde{T}^5}+\frac{T_a}{\widetilde{T}^4}\right)(T'')^3+\cdots\right] \tag{8.2.43}$$

8.3 湍流模式

8.3.1 湍流模式概述

不可压缩流的湍流模式有多种分类方法，最常见的分类是以采用几个微分方程为依据(参见文献[14])，其中有

A：零方程模式，　　　B：一方程模式

C：二方程模式，　　　D：雷诺应力方程模式

19 世纪末，雷诺于 1895 年给出雷诺方程，其中脉动量的相关量，叫做雷诺应力等，奠定了用统计力学的方法研究湍流的基础，布西内斯克(Boussinesq)于 1877 年提出涡黏性(Eddy viscosity)概念，开创了用唯象方法研究湍流模式问题. 类比层流中的牛顿公式

$$\tau_t/\rho = -\overline{uv} = \nu_t \frac{\partial u}{\partial y}$$

其推广形式为

$$-\overline{u_i u_j} = \nu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} k \tag{8.3.1}$$

式中，ν_t 便是涡黏性，它的量纲是(速度·长度)，k 为湍流动能，后面将予以介绍.

1) 20 世纪 20 年代的混合长模式：普朗特指出，对于不可压缩无压力梯度的湍流边界层，ν_t 可表示为

$$\nu_t = \begin{cases} 0 & \text{层流底层} \\ (ky)^2 \dfrac{\partial u}{\partial y} & \text{层流外层} \end{cases}$$

式中，参考长度为 y，参考速度为 $y\dfrac{\partial u}{\partial y}$，$k=0.4$ 为经验常数，边界层被分成两个区域：近壁为层流底层，外区为内层. 由于这种确定 ν_t 的方法没有用到微分方程，人们叫它为零方程模式. 尽管本模式是经验性的，缺乏通用性. 但当时应用很广，派生出来的改进形式不少.

2) 一方程模式：20 世纪 40 年代由 Kolmogorov(1942)、Prandtl(1945)分别提出用$\sqrt{k}$作为涡黏性中的参考速度，即

$$\nu_t = c_\mu' \sqrt{k} l \quad \text{(kolmogorov-Prandtl 公式)} \tag{8.3.2}$$

式中，k 由 k 一方程给出，l 仍需要由实验或其他方法提供，但 k 一方程中出现一个新的未知量——湍流耗散能 ε，所以还需要新的条件. 在大尺度范围的湍流参考长度有一个用 k，ε 表示的重要关系式，即

$$l = C_D k^{3/2} / \varepsilon \tag{8.3.3}$$

所以，ε 可以用 k，l 来表示.

3) 二方程模式：这类模式在工程问题计算中应用较多. 已经有了 k 一方程，原则上也可以给出确定 l 的方程. 人们寻找一个由 k 和 l 组合的量，$Z=k^\alpha l^\beta$. 实用上的组合有 k-kl，k-ω 和 k-ε 几种类型. l 和 ω 均可以用 k，ε 表示，前者见式(8.3.3)，而

$$\omega = \varepsilon^2 / (C_D k)^2$$

式中，以 k-ε 二方程模式应用最多，在下面一节将予以利用.

8.3.2 雷诺应力方程(二阶矩模式)

雷诺应力方程可以直接从 N-S 方程求得. 先将 N-S 方程中的速度分解为平均分量和脉动分量. 它们分别用 U_α 和 u_α 表示. 再将 N-S 方程取平均得雷诺方程. 而

后从 N-S 方程减去雷诺方程求得脉动速度方程：

$$\frac{\partial u_i}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_l}(U_i u_l+U_l u_i+u_i u_l-\overline{u_i u_l})=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x_i}+\nu\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_l \partial x_l}$$

将上面用 u_i 表示的脉动速度方程乘以 u_j，而后将注标 i 和 j 相互对调又是一个方程，两者相加并进行平均，便是雷诺应力方程

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{D}\overline{u_i u_j}}{Dt}&=\frac{\partial\overline{u_i u_j}}{\partial t}+U_k\frac{\partial\overline{u_i u_j}}{\partial x_k} && C_{ij}\\
&=-\left(\overline{u_j u_k}\frac{\partial U_i}{\partial x_k}+\overline{u_i u_k}\frac{\partial U_j}{\partial x_k}\right) && P_{ij}\\
&\quad+\overline{\frac{p}{\rho}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)} && \Pi_{ij}\\
&\quad-\frac{\partial}{\partial x_k}\left[\overline{u_i u_j u_k}+\frac{1}{\rho}(\overline{u_i p}\delta_{jk}+\overline{u_i p}\delta_{ik})-\nu\frac{\partial\overline{u_i u_k}}{\partial x_k}\right] && D_{ij}\\
&\quad-2\nu\overline{\frac{\partial u_i\partial u_j}{\partial x_k\partial x_k}} && -\varepsilon_{ij}
\end{aligned}\tag{8.3.4}$$

式中

C_{ij} 项：等式左边代表雷诺应力的变化，一项是随时间的局部变化，一项是对流变化.

P_{ij} 项：雷诺应力生成项. 有两种类型：一种是由于剪切平均流，如$\dfrac{\partial U}{\partial y}$引起的，是主要生成项. 另一种是由于平均流加速度，如$\dfrac{\partial U}{\partial x}$引起流管的扩张，说明局部加速度会改变已存在相关量的形态.

Π_{ij} 项：叫做压力-应变率项或者叫做趋向各向同性项. 如果将法向应力相加，即将雷诺方程中 $j=i$，便得到湍流动能 k 的方程（见下节），因为 $k=\overline{u_i u_j}/2$，$\dfrac{\mathrm{D}k}{\mathrm{D}t}=\cdots$，$\Pi_{ij}/2=\dfrac{p}{\rho}\dfrac{\partial u_i}{\partial x_i}=0$，所以 Π_{ij} 项对总的湍流动能变化没有贡献，只是在各个分量方程中对湍流能量进行重新分配.

D_{ij} 项：湍流相关量的扩散项，包括 3 部分：三阶速度相关量的扩散、压力功的扩散以及黏性扩散.

ε_{ij} 项：耗散项.

雷诺应力方程(8.3.4)中的 Π_{ij}，D_{ij} 和 ε_{ij} 3 项均需要进行模式化.

Π_{ij} 为压力-应变率项，包含两部分：第 1 部分 Π_{ij} 是由 Rotta(1951) 给出的所谓各向同性模式

$$\Pi_{ij,1} = -c_1 \frac{\varepsilon}{k}\left(\overline{u_i u_j} - \frac{2}{3}\delta_{ij} k\right) \tag{8.3.5}$$

第 2 部分是 Π_{ij} 中体现平均应变率影响的部分，称之为 IP(isotropization of production) 模式

$$\Pi_{ij,2} = -c_2\left(P_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij} P\right) \tag{8.3.6}$$

式中，$P = P_{kk}/2$. $c_1 > 1$，取 $c_1 = 1.5$，$c_2 = 0.6$，不同作者可能对 c_1 和 c_2 取不同数值. Launder(1989) 总结多家采用的数据，给出 c_1 与 c_2 应该近似满足的关系式为 $4(1-c_2) = c_1$.

D_{ij} 为扩散项，内含 3 项，但压力扩散项和分子黏性扩散项在离开固壁较远的高雷诺数区均属可以忽略的小量. Daly-Haslow(1970) 提出的有关 3 阶速度相关量扩散模式是

$$D_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_k}(-\overline{u_i u_j u_k}) = c_s \frac{\partial}{\partial x_a}\left(\frac{k}{\varepsilon}\overline{u_k u_l}\frac{\partial \overline{u_i u_j}}{\partial x_l}\right) \tag{8.3.7}$$

取 $c_s = 0.22$.

耗散项 ε_{ij} 的简化由两个因素所制约：一是高湍流雷诺数，二是在此情况下可以认为小尺度运动是各向同性的（参阅 Hanjalic & launder, 1972）

$$\varepsilon_{ij} = 2\nu \overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\frac{\partial u_j}{\partial x_k}} = \frac{2}{3}\delta_{ij}\varepsilon$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\varepsilon_{ii} = \nu \overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\frac{\partial u_i}{\partial x_k}} \tag{8.3.8}$$

最后雷诺应力方程变成

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\overline{u_i u_j} + U_k \frac{\partial \overline{u_i u_j}}{\partial x_k} &= P_{ij} + \Pi_{ij} + D_{ij} + \varepsilon_{ij} \\ &= -\overline{u_i u_k}\frac{\partial U_j}{\partial x_k} - \overline{u_j u_k}\frac{\partial U_i}{\partial x_k} - c_1 \frac{\varepsilon}{k}(\overline{u_i u_j} - \frac{2}{3}\delta_{ij} k) \\ &\quad - c_2\left(P_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij} P\right) + c_s \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{k}{\varepsilon}\overline{u_k u_l}\frac{\partial \overline{u_i u_j}}{\partial x_l}\right) - \frac{2}{3}\delta_{ij}\varepsilon\end{aligned} \tag{8.3.9}$$

8.3.3 k-ε 二方程模式及代数应力模式

1. k 方程

前面论述了建立雷诺应力方程较为详细的过程. 为了掌握 20 世纪 70 年代以

来的湍流模式理论，这是很必要的. 现在 k 方程的出现是水到渠成，因为 $k=\frac{\overline{u_iu_i}}{2}$，它是雷诺应力方程的特例，注意$\Pi_{ii}=\Pi_{ii,1}\Pi_{ii,2}=0$ 和 $D_k=\frac{D_{ii}}{2}$ 所以

$$\frac{\partial k}{\partial t}+U_k\frac{\partial k}{\partial x_k}=P+D_k-\varepsilon_1$$

$$=-\overline{u_iu_k}\frac{\partial U_i}{\partial x_k}+c_s\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{k}{\varepsilon}\overline{u_ku_l}\frac{\partial k}{\partial x_l}\right)-\varepsilon \tag{8.3.10}$$

2. 代数应力模式 ASM

雷诺应力方程(8.3.9)对计算复杂流场具有很大威力，然而求解$\overline{u_iu_j}$的几个分量和 k,ε 方程组并不简单，也很费时间. Rodi(1976)曾设想如改用代数应力关系式将会是很吸引人的. 并且经过多次的数值试验，发现雷诺应力方程中的对流项与扩散项的组合与 k 方程的相应组合成某种比例关系，如下式所示

$$\frac{D\overline{u_iu_j}}{Dt}-D_{ij}=\frac{\overline{u_iu_j}}{k}\left(\frac{Dk}{Dt}-D_k\right)$$

将式(8.3.9)与(8.3.10)代入上式，有

$$P_{ij}-c_1\frac{\varepsilon}{k}\left(\overline{u_iu_j}-\frac{2}{3}\delta_{ij}k\right)-c_2\left(P_{ij}-\frac{2}{3}\delta_{ij}P\right)-\frac{2}{3}\delta_{ij}\varepsilon=\frac{\overline{u_iu_j}}{k}(P-\varepsilon)$$

经整理得代数应力模式的重要结果

$$\overline{u_iu_j}=k\left[\frac{2}{3}\delta_{ij}+(1-c_2)\frac{P_{ij}-2\delta_{ij}P/3}{P+(c_1-1)\varepsilon}\right] \tag{8.3.11}$$

3. ε 方程

雷诺应力模式和代数应力模式均需要结合 k,ε 方程，而 ε 方程在其中属薄弱环节，尽管 ε 方程也可以从脉动速度方程(8.3.4)求得. 如将式(8.3.4)取 x_j 的微商，再乘以 $2\nu\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$，而后取平均，就可以得到以 $\nu\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\frac{\partial u_i}{\partial x_k}$作为 ε 的方程，但使用起来不方便. 实用上，用类比法，实验和直觉给出下式

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial t}+U_k\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_k}=\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_k}\right)+\frac{\varepsilon}{k}(c_{\varepsilon1}P-c_{\varepsilon2}\varepsilon) \tag{8.3.12}$$

相应的 k 方程为

$$\frac{\partial k}{\partial t}+U_k\frac{\partial k}{\partial x_k}=\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\nu_t}{\sigma_k}\frac{\partial k}{\partial x_k}\right)+P-\varepsilon \tag{8.3.13}$$

4. 近壁湍流修正模式

上面介绍的几种模式在离开壁面较远的高雷诺数区域，已有大量计算实例，包

括一些较复杂流动的计算结果，证明这些模式是可靠的. 由于这些模式还不能直接用到固壁附近，因而含有壁面附近流动的这种湍流计算能否取得成功，在很大程度上将取决于如何正确地建立近壁低雷诺数区的湍流模式. 早期用的“壁函数”方法对有压力梯度、旋涡和分离等复杂流动是不适用的. 而用“低雷诺数”模型来修正现有的模型方程比之用“壁函数”合理得多，但转而增加了一些经验性的修正参数，而且迄今还没有一个通用的低雷诺数修正模式，因此也有很大的局限性. 最近由于先进的实验技术以及巨型计算机的出现，近壁湍流研究有了飞速发展，已成为近几年国际上的热门研究课题. 如果将一些湍流脉动量沿垂直方向 y 坐标作渐近展开，不难给出具体结果，以改进现有的“低雷诺数”模型公式，现举例说明如下.

ε_{ij} 在高雷诺数区的模式见式(8.3.8)，$\varepsilon_{ij}=\dfrac{2}{3}\delta_{ij}\varepsilon$，这个关系式是根据各向同性的设想而建立的，在近壁区显然不适用. Rotta 在 1951 年就提出近壁区用下列关系式

$$\varepsilon_{ij}=\overline{u_iu_j}\,\frac{\varepsilon}{k} \tag{8.3.14}$$

而且上式当 $j=i$ 时也满足 $\varepsilon=\dfrac{1}{2}\varepsilon_{ii}$ 的条件，有些作者用的低雷诺数形式如下

$$\varepsilon_{ij}=\frac{2}{3}\varepsilon\left[(1-f_s)\delta_{ij}+\left(\frac{\overline{u_iu_j}}{2k/3}\right)f_s\right] \tag{8.3.15}$$

式中

$$f_s=\frac{1}{(1+R_T/10)}$$

R_T为湍流雷诺数，当其变化从 0 到∞时，$f_s=1$ 到 $f_s=0$. $f_s=1$ 时，上式回到式(8.3.14)，而 $f_s=0$ 时，同式(8.3.8)，上式同样满足 $\varepsilon=\dfrac{1}{2}\varepsilon_{ii}$ 的条件，如果用渐近分析，就可以得到 ε_{ij} 在近壁区的精确表达式

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\varepsilon_{11}}{\overline{u^2}}=\frac{\varepsilon_{33}}{\overline{\omega^2}}=\frac{\varepsilon_{13}}{\overline{u\omega}}=\frac{\varepsilon}{k}\\
&\frac{\varepsilon_{12}}{\overline{uv}}=\frac{\varepsilon_{23}}{\overline{v\omega}}=2\,\frac{\varepsilon}{k}\\
&\frac{\varepsilon_{22}}{\overline{v^2}}=4\,\frac{\varepsilon}{k}
\end{aligned}\right\} \tag{8.3.16}$$

式中，ε_{ij} 在近壁区显然是各向异性的，式(8.3.14)和(8.3.15)两个近壁区低雷诺数模型都做不到这一点.

8.3.4 低马赫数近似

前面已经提到在低马赫数的情况下，速度分量的质量加权平均值 $\tilde{u}_\alpha$ 与通常的雷诺平均值 $\bar{u}_\alpha$ 相一致. 据此，一些脉动量的相关量封闭问题就可以利用不可压缩流的湍流模式. 上一节的湍流模式概述就是为此而设，但反应流本身仍然是可压缩气体流动，如 $\partial\tilde{u}_\alpha/\partial x_\alpha\neq 0$，在同样的近似下，有些3阶脉动量的相关量也得到简化，如 $\overline{\rho u_i'' u_j''}\simeq\bar{\rho}\,\overline{u_i'' u_j''}$，$\overline{\rho u_\alpha'' \varphi_i''}\simeq\bar{\rho}\,\overline{u_\alpha'' \varphi_i''}$. 由于湍流反应流的实用课题牵涉到的方程已很多，高档次模式如雷诺应力方程只好割爱，较广泛采用的是 k-ε 二方程模式和代数应力模式. 兹分述如下

1. k-ε 二方程模式

雷诺应力与平均流梯度的线性关系式(8.3.1)推广到可压缩的情况

$$-\overline{u_i'' u_j''}=\nu_t\left(\frac{\partial\tilde{u}_i}{\partial x_j}+\frac{\partial\tilde{u}_j}{\partial x_i}\right)-\frac{2}{3}\delta_{ij}\left(k+\nu_t\frac{\partial\tilde{u}_\alpha}{\partial x_\alpha}\right)\tag{8.3.17}$$

式中，涡黏性 ν_t 用式(8.3.2)和(8.3.3)以消去 l，有

$$\nu_t=c'_\mu\sqrt{k}\,(C_D k^{3/2}/\varepsilon)=c_\mu k^2/\varepsilon\tag{8.3.18}$$

k-ε 二方程由式(8.2.13)和(8.2.14)提供，但当时没有考虑近壁修正，也没有考虑可压缩效应，所以最后包括上述两个因素的 k-ε 二方程应为(参见 Launder & Spalding(1974)和 Correa & Shyy (1987))

$$\frac{\partial k}{\partial t}+\tilde{u}_k\frac{\partial k}{\partial x_k}=\frac{\partial}{\partial x_k}\left[\left(\frac{\nu_t}{\sigma_k}+\nu\right)\frac{\partial k}{\partial x_k}-\overline{u_i'' u_j''}\frac{\partial\tilde{u}_i}{\partial x_j}\right]-\frac{\nu_t}{\bar{\rho}^2}\frac{\partial\bar{\rho}}{\partial x_k}\frac{\partial\bar{p}}{\partial x_k}-\varepsilon\tag{8.3.19}$$

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial t}+\tilde{u}_k\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_\alpha}=\frac{\partial}{\partial x_k}\left[\left(\frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon}+\nu\right)\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_k}\right]-c_1\frac{\varepsilon}{k}\left(\overline{u_i'' u_j''}\frac{\partial\tilde{u}_i}{\partial x_j}+\frac{\nu_t}{\bar{\rho}^2}\frac{\partial\bar{\rho}}{\partial x_k}\frac{\partial\bar{p}}{\partial x_k}\right)-c_2\frac{\varepsilon^2}{k}\tag{8.3.20}$$

式(8.3.14)～(8.3.17)解决了雷诺应力($-\overline{u_i'' u_j''}$)的封闭问题，还有扩散方程(用等扩散系数假设)和能量方程(假设 $Le=1$，并忽略热扩散项和耗散项)中相应的扩散流量 $\bar{\rho}\,\overline{u_\alpha'' Y_i''}$ 和 $\bar{\rho}\,\overline{u_\alpha'' h''}$ 需要处理，这两个方程可写成统一形式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{\varphi})+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\bar{\rho}\tilde{u}_\alpha\tilde{\varphi})=\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{\bar{\mu}}{\sigma_\varphi}\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial x_\alpha}-\bar{\rho}\,\overline{u_\alpha''\varphi''}\right)+\bar{\dot{S}}_\varphi$$

对扩散方程：　　$\varphi=Y_i$，　$\sigma_\varphi=Sc$，　$\bar{\dot{S}}_\varphi=\bar{\dot{\omega}}_i$

对能量方程：　　$\varphi=h$，　$\sigma_\varphi=Pr$，　$\bar{\dot{S}}_\varphi=0$

扩散流量的模式假设正比于平均流的梯度

$$\bar{\rho}\,\overline{u_a''Y_i''} = -\frac{\mu_t}{Sc_t}\frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial x_a}$$

$$\bar{\rho}\,\overline{u_a''h''} = -\frac{\mu_t}{Pr_t}\frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_a}$$

方程中的常数有

$$c_\mu = 0.09,\ c_1 = 1.44, c_2 = 1.9, \sigma_k = 1.0, \sigma_\epsilon = 1.30$$

在 $Le=1$ 的假设下，$Sc=Pr\simeq 0.7$.

8.4　概率密度函数方法

湍流理论分析最早的途径是采用平均方法，将速度分解成平均值与脉动值两部分，而脉动值的关联需要进行模化，形成内容繁多的封闭问题，在第 8.3 节中已作了扼要的论述. 这种平均方法应用到反应流体时，化学生成项是高度非线性的，其模化有很大困难，即使化学生成项的麻烦得到解决，化学反应对湍流模化还会有影响. 一个地方的流体微元由于湍流而输运到他处，并在那里进行反应，而后又输运回来. 这样的输运过程与化学反应相互作用，其结果会出现所谓"逆梯度扩散"(cauntergradient diffusion)现象. 这样一些问题用通常的平均方法是不适合的. 再者，为了理解脉动量在平均值附近是如何分布的，以及在时间与空间相邻的脉动量又是如何彼此相关的，了解和分析这类问题，需要引进湍流统计理论中的一个重要内容，即是概率密度(分布)函数.

概率密度函数方法所要求解的是速度和化学热力学参数的联合概率密度函数的输运方程. 湍流输运和化学反应速率有关的项都以封闭的形式出现，可以精确计算，不需要对一些重要过程进行模化处理. 同时，概率密度函数方法比之统计矩方法可以提供更多的信息.

8.4.1　概率密度函数(pdf)

对湍流场中任意随机变量，如速度、组元浓度、温度等，一般取平均的方法有(以速度为例)：

时间平均： $\bar{u}_t(x_0)=\lim\limits_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}u(x_0,t)\mathrm{d}t$

空间平均： $\bar{u}_s(t_0)=\lim\limits_{L\to\infty}\frac{1}{2L}\int_{-L}^{L}u(x,t_0)\mathrm{d}x$

系综平均（N 次等同条件下的实验）：

$$\bar{u}_e(x_0,t_0)=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}nu_i(x_0,t_0)$$

随机函数的统计描述将由概率密度函数(pdf)提供，它满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty}P(u)\mathrm{d}u=1 \tag{8.4.1}$$

式中，$P(u)\mathrm{d}u$ 表明随机变量在 u 值附近 $\mathrm{d}u$ 范围内出现的概率，系综平均用 $P(u)$ 表示为

$$\bar{u}_e(x_0,t_0)=\int_{-\infty}^{\infty}uP(u)\mathrm{d}u \tag{8.4.2}$$

在准定常均匀湍流条件下，各态历经(Ergodic)假设表明这些平均是等价的

$$\bar{u}_t=\bar{u}_s=\bar{u}_e$$

（文献[18]第 6 章对 pdf 有详细介绍）

1. 概率密度函数性质

随机变量的任何阶的平均值均可用 $P(u)$ 求得

$$\overline{u^k}=\int_{-\infty}^{\infty}u^kP(u)\mathrm{d}u \tag{8.4.3}$$

其中，最简单的是随机变量的平均值，即数学“期望”，用 m 表示

$$m=\int_{-\infty}^{\infty}uP(u)\mathrm{d}u \tag{8.4.4}$$

在实验中，人们将平均值从随机值中除去，这样求得的平均值称作中心矩，用大写的 U 表示

$$\overline{U^k}=\int_{-\infty}^{\infty}(u-m)^kP(u)\mathrm{d}u \tag{8.4.5}$$

显然，1 阶中心矩为零

$$\overline{U}=\int_{-\infty}^{\infty}(u-m)P(u)\mathrm{d}u=0$$

2 阶中心矩叫做方差(Variance)，用 σ^2 表示

$$\sigma^2=\overline{U^2}=\int_{-\infty}^{\infty}(u-m)^2P(u)\mathrm{d}u \tag{8.4.6}$$

将上式展开，得

$$\sigma^2=\overline{u^2}-m^2 \tag{8.4.7}$$

$\overline{u^2}$是用式(8.4.3)求得的 2 阶矩. 3 阶中心矩和 4 阶中心矩可以分别写成

$$s\sigma^3 = \int_{-\infty}^{\infty} (u-m)^3 P(u)\mathrm{d}u \tag{8.4.8}$$

$$k\sigma^4 = \int_{-\infty}^{\infty} (u-m)^4 P(u)\mathrm{d}u \tag{8.4.9}$$

式中，$s=\overline{U^3}/\sigma^3$ 叫做偏斜度(Skewness)，$k=\overline{U^4}/\sigma^4$ 叫做峭度(Kurtoris)或平坦度(Flatness)，同样，将上两式展开，得

$$\left.\begin{aligned} \overline{U^3} &= \overline{u^3} - 3\,\overline{u^2}m + 2m^3 \\ \overline{U^4} &= \overline{u^4} - 4\,\overline{u^3}m + 6\,\overline{u^2}m^2 - 3m^4 \\ &\cdots \\ \overline{U^k} &= \sum_{n=0}^{k} (-1)^{k-n}\binom{k}{n}\overline{u^n}\,m^{k-n} \end{aligned}\right\} \tag{8.4.10}$$

2. 高斯正态分布

有一些应用问题，随机变量的 pdf 可以用正态分布表示

$$P(u) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-\frac{(u-m)^2}{2\sigma^2}} \tag{8.4.11}$$

式中，m 和 σ^2 同前，分别是平均值和方差，这个分布函数的重要特点是：所有偶数的高阶中心矩均可用 σ^2 表示，而所有奇数的中心矩均为零.

$$\begin{aligned} \overline{U^k} &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} (u-m)^k \mathrm{e}^{-\frac{(u-m)^2}{2\sigma^2}}\mathrm{d}u \\ &= \frac{(\sigma\sqrt{2})^k}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} y^k \mathrm{e}^{-y^2}\mathrm{d}y \end{aligned} \tag{8.4.12}$$

式中

$$y = \frac{u-m}{\sigma\sqrt{2}}$$

不难证明，当 k 为奇数时，上式积分为零. 现让 $k=2n$，$(n=1,2,3,\cdots)$则

$$\int_{-\infty}^{\infty} y^{2n}\mathrm{e}^{-y^2}\mathrm{d}y = \frac{(2n-1)!\sqrt{\pi}}{2^n} \tag{8.4.13a}$$

$$\overline{U^{2n}} = (2n-1)!\sigma^{2n} \tag{8.4.13b}$$

式中

$$(2n-1)! = (2n-1)(2n-3)\cdots 3\times 1 \tag{8.4.13c}$$

3. 联合概率密度函数

$P(u)$只是关于一个随机变量的概率函数，一般应用问题会有很多个因变量. 为此引进联合概率密度函数(Joint pdf). 设在某一个时空点(x_i,t)上，速度处于 u_i

附近 $\mathrm{d}u_i$ 范围内，同时密度处于 ρ 附近 $\mathrm{d}\rho$ 范围的概率为 $P(\rho,u_i)$，暂规定在统计稳态情况下，$P(\rho,u_i,x_i)$ 具备下列性质

$$\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}P(\rho,u_i,x_i)\mathrm{d}u_i\mathrm{d}\rho=1 \tag{8.4.14}$$

$$\bar{\rho}=\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\rho P(\rho,u_i,x_i)\mathrm{d}u_j\mathrm{d}\rho=1 \tag{8.4.15}$$

$$\overline{\rho u_i}=\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\rho u_i P(\rho,u_i,x_i)\mathrm{d}u_j\mathrm{d}\rho=\bar{\rho}\tilde{u}_i(x_i) \tag{8.4.16}$$

$$\overline{\rho u_i^2}=\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\rho u_i^2 P(\rho,u_i,x_i)\mathrm{d}u_i\mathrm{d}\rho=\bar{\rho}\tilde{u}_i^2(x_i)+\overline{\rho u_i''(x_i)} \tag{8.4.17}$$

再加以推广，可以给出多变量的联合 pdf，如

$$P(u_1,u_2,u_3,\rho,T,Y_1,Y_2,\cdots,Y_N)$$

并用此求解在第 8.3 节中需用进行模式化的“雷诺应力”项 $\overline{\rho u_i''u_j''}$

$$\overline{\rho u_i''u_j''}=\int_0^1\cdots\int_0^1\int_0^1\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\rho(u_1-\tilde{u}_1)(u_2-\tilde{u}_2)$$
$$\cdot P(u_1,u_2,u_3,\rho,T,Y_1,Y_2,\cdots,Y_N)\mathrm{d}u_1\mathrm{d}u_2\mathrm{d}u_3\mathrm{d}\rho_1\mathrm{d}T\mathrm{d}Y_1\mathrm{d}Y_2\cdots\mathrm{d}Y_N \tag{8.4.18}$$

式中，组元浓度 Y_i 是质量比数，其积分区间为(0,1)，ρ 与 T 无负值亦无上限，区间为$(0,\infty)$，而速度为$(-\infty,\infty)$.

同样，pdf 也可以对求解平均反应生成率提供一个方便途径，仍然采用前面双分子反应(8.2.4)形式. 反应生成率将是 ρ,T,Y_1 和 Y_2 的函数. 取 $P(\rho,T,Y_1,Y_2,x_i)$为联合 pdf，而反应物 m_1 的平均消耗率应为

$$-\bar{\dot{\omega}}_1=\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_0^1\int_0^1\rho^2 kY_1Y_2P(\rho,T,Y_1,Y_2,x_i)\mathrm{d}Y_1\mathrm{d}Y_2\mathrm{d}\rho\mathrm{d}T \tag{8.4.19}$$

原则上，如果联合 pdf 能够求得，则上两式关于脉动量的相关量和平均化学反应率均可以精确计算，而不需要进行模式化处理，这是 pdf 方法的突出优点. 当前求解 pdf 的方法有两种：一种是严格建立求解 pdf 的发展方程. 另一种是根据流动性质，经验性地确定 pdf 的形式.

8.4.2 守恒标量

在扩散方程中

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_j)+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho v_\alpha Y_j)=\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho\mathscr{D}\frac{\partial Y_j}{\partial x_\alpha}\right)+\dot{\omega}_j \tag{8.4.20}$$

最后一项是化学生成项，用 Z_i 表示任意化学组元，化学反应的一般形式为

$$\sum_i \nu_i' Z_i \rightleftharpoons \sum_i \nu_i'' Z_i$$

式中，ν_i' 与 ν_i'' 分别表示化学反应式中反应物和生成物的计量系数. 在 dt 时间内组元 i 摩尔数的改变为

$$d\mathcal{N}_i = (\nu_i'' - \nu_i')d\xi$$

其中，ξ 为反应度. 一些有关参量之间的关系可参考第 2 章的附表，如用 α_i 表示 i 组元摩尔浓度（即单位体积的摩尔数），则

$$\alpha_i = \frac{\mathcal{N}_i}{V} = \frac{\rho_i}{M_i} = \rho\frac{Y_i}{M_i} \quad (M_i \text{ 为分子量或 mol 质量})$$

将 $d\mathcal{N}_i$ 式的两边乘以 M_i，得

$$\frac{d\rho_i}{dt} = \dot{\omega}_i = (\nu_i'' - \nu_i')M_i\frac{d\xi}{Vdt} = (\nu_i'' - \nu_i')M_i\omega$$

$$\dot{\omega}_i/[(\nu_i'' - \nu_i')m_i] = \omega \tag{8.4.21a}$$

在一个封闭系统中，$\sum_i \dot{\omega}_i = 0$，所以

$$\sum_i (\nu_i'' - \nu_i')M_i = 0 \tag{8.4.21b}$$

现用一个简单化学反应为例



$$O_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O \tag{a}$$

$$(1) \qquad (2) \qquad\quad (3)$$

$$\frac{\dot{\omega}_1}{-M_1} = \frac{\dot{\omega}_2}{-2M_2} = \frac{\dot{\omega}_3}{2M_3} \tag{b}$$

为了克服扩散方程中化学生成项的困难，一个行之有效的做法是引进元素质量比数 $\widetilde{Y}_i$，它具有守恒标量性质，不受化学反应影响. 同时可以消去化学生成项，让 r_{ij} 代表 1g j 组元中存在 i 元素的质量分数，即 $r_{ij} = i$ 元素的质量/j 组元的质量，这里 $j=1,2,3$ 代表组元，而 i 代表元素，并令 $i=1$ 代表氧元素，$i=2$ 为氢元素，对照反应式(a)，有

$$\left.\begin{aligned} r_{11} &= 1, \quad r_{12} = 0, \quad r_{13} = \frac{2M_O}{2M_{H_2O}} = \frac{8}{9} \\ r_{21} &= 0, \quad r_{22} = 1, \quad r_{23} = \frac{2M_H}{2M_{H_2O}} = \frac{1}{9} \end{aligned}\right\} \tag{c}$$

令 $\widetilde{Y}_1$ 代表氧元素的质量比数，$\widetilde{Y}_2$ 代表氢元素的质量比数

$$\widetilde{Y}_1 = \sum_{j=1}^{3} r_{1j}Y_j = Y_1 + \frac{8}{9}Y_3$$

$$\widetilde{Y}_2 = \sum_j r_{2j}Y_j = Y_2 + \frac{1}{9}Y_3$$

另外，利用(b)和(c)两式，发现

$$\sum r_{ij}\dot{\omega}_j = \dot{\omega}_1 + \frac{8}{9}\dot{\omega}_3 + \dot{\omega}_2 + \frac{1}{9}\dot{\omega}_3 = 0 \tag{8.4.22}$$

连同元素质量比的关系式

$$\widetilde{Y}_i = \sum r_{ij} Y_j \tag{8.4.23}$$

现在将扩散方程(8.4.20)两边乘以 r_{ij}，而后对 j 求和，对照上面式(8.4.22)和(8.4.23)，得出以元素质量比数表示的没有化学源项的扩散方程. 用 φ 代表 $\widetilde{Y}_i$ 和 h，在低马赫数的近似下，能量 h 与 $\widetilde{Y}_i$ 满足同一方程，即

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(\rho v_\alpha \varphi) = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{\mu}{\sigma_\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial x_\alpha}\right) \tag{8.4.24}$$

式中，对守恒标量扩散方程：$\varphi = \widetilde{Y}_i$，$\sigma_\varphi = Sc$；对用 h 表示的能量方程：$\varphi = h$，$\sigma_\varphi = Pr$.

8.4.3 守恒标量——快速反应的 pdf 解法

湍流扩散火焰的研究中，快速反应的火焰面模型吸引了众多理论工作者的兴趣，并取得了可喜的研究进展. 考虑单步不可逆反应如



$$\mathrm{F} + \mathrm{S}\cdot\mathrm{O} \longrightarrow (1+\mathrm{S})\mathrm{P} \tag{8.4.25}$$

即 1kg 燃料结合 S kg 氧化剂产生(1+S)kg 的生成物. 化学生成率公式为

$$\dot{\omega}_\mathrm{F} = \frac{\dot{\omega}_\mathrm{O}}{\mathrm{S}} = -\frac{\dot{\omega}_\mathrm{P}}{1+\mathrm{S}} \tag{8.4.26}$$

令 L 代表扩散方程(8.4.24)的微分符号

$$\mathrm{L} = \rho\frac{\partial}{\partial t} + \rho v_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{\mu}{\sigma_\varphi}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right) \tag{8.4.27}$$

于是有

$$\mathrm{L}(Y_\mathrm{F}) = \dot{\omega}_\mathrm{F} \tag{Ⅰ}$$

$$\mathrm{L}(Y_\mathrm{O}) = \dot{\omega}_\mathrm{O} = \mathrm{S}\dot{\omega}_\mathrm{F} \tag{Ⅱ}$$

$$\mathrm{L}(Y_\mathrm{P}) = \dot{\omega}_\mathrm{P} = -(1+\mathrm{S})\dot{\omega}_\mathrm{F} \tag{Ⅲ}$$

(Ⅰ)−(Ⅱ)/S，　$\mathrm{L}(Y_\mathrm{F} - Y_\mathrm{O}/\mathrm{S}) = 0$

(Ⅰ)+(Ⅲ)/(1+S)，　$\mathrm{L}\left(Y_\mathrm{F} + \frac{1}{1+\mathrm{S}}Y_\mathrm{P}\right) = 0$

(Ⅱ)+(Ⅲ)$\frac{\mathrm{S}}{1+\mathrm{S}}$，　$\mathrm{L}\left(Y_\mathrm{O} + \frac{\mathrm{S}}{1+\mathrm{S}}Y_\mathrm{P}\right) = 0$

相应的守恒标量为

$$\beta_\mathrm{FO} = Y_\mathrm{F} - \frac{Y_\mathrm{O}}{\mathrm{S}},\ \beta_\mathrm{FP} = Y_\mathrm{F} + \frac{1}{1+\mathrm{S}}Y_\mathrm{P},\ \beta_\mathrm{OP} = Y_\mathrm{O} + \frac{\mathrm{S}}{1+\mathrm{S}}Y_\mathrm{P} \tag{8.4.28}$$

设有两股进料，气流 1 为燃料，气流 2 为氧化剂，快速反应假设燃料与氧化剂不能

同时共存

$$Y_O = 0,\quad Y_F = \beta_{FO} = \beta_1,\quad \beta_{FO} \geqslant 0$$
$$Y_F = 0,\quad Y_O = -S\beta_{FO} = \beta_2,\quad \beta_{FO} \leqslant 0$$

引进混合物分数，有

$$\xi = \frac{\beta - \beta_2}{\beta_1 - \beta_2},\quad \xi = \frac{h - h_2}{h_1 - h_2},\quad \mathrm{L}(\xi) = 0 \tag{8.4.29}$$

对于气流 1：$\xi=1, t>0$；对于气流 2：$\xi=0, t>0$. 结合边界条件

$$\partial\xi/\partial n = 0,\quad t > 0$$

其中，n 为垂直于壁面的法向坐标，从 $\mathrm{L}(\xi)=0$ 求解 ξ，其他参量均是 ξ 的函数，火焰面模型和快速反应还假设，混合物处于局部平衡状态，于是有

$$h = h^e(\xi),\quad \rho = \rho^e(\xi),\quad Y_i = Y_i^e(\xi) \tag{8.4.30}$$

一些平均量将由 pdf 给出，随机变量 φ 只是守恒标量 ξ 的函数，而且是 ξ 的单值函数，$\varphi=\varphi(\xi)$. 因此，$P(\varphi,x_i)\mathrm{d}\varphi = P(\xi,x_i)\mathrm{d}\xi$.

雷诺平均的形式为

$$\left.\begin{aligned}
\bar{\varphi}(x_i) &= \int_0^1 \varphi(\xi)P(\xi,x_i)\mathrm{d}\xi \\
\overline{\varphi^2(x_i)} &= \int_0^1 \varphi^2(\xi)P(\xi,x_i)\mathrm{d}\xi \\
\overline{\varphi'^2(x_i)} &= \int_0^1 (\varphi - \bar{\varphi})^2 P(\xi,x_i)\mathrm{d}\xi \\
\bar{\rho}(x_i) &= \int_0^1 \rho^e(\xi)P(\xi,x_i)\mathrm{d}\xi
\end{aligned}\right\} \tag{8.4.31}$$

法富尔 pdf 的定义为

$$\tilde{P}(\xi,x_i) = \frac{1}{\bar{\rho}}\int_0^\infty \rho P(\rho,\xi,x_i)\mathrm{d}\rho \tag{8.4.32a}$$

用 $\rho=\rho^e(\xi)$ 得出 $\tilde{P}(\xi,x_i)$ 与 $P(\xi,x_i)$ 之间的关系

$$\tilde{P}(\xi,x_i) = \frac{\rho^e(\xi)}{\bar{\rho}(x_i)}P(\xi,x_i) \tag{8.4.32b}$$

用法富尔平均表示的平均参量

$$\left.\begin{aligned}
\tilde{Y}_i(x_i) &= \int_0^1 Y_i^e(\xi)\tilde{P}(\xi,x_i)\mathrm{d}\xi \\
\tilde{Y}_i''^2(x_i) &= \int_0^1 (Y_i^e - \tilde{Y}_i)^2\tilde{P}(\xi,x_i)\mathrm{d}\xi \\
\tilde{h}(x_i) &= \int_0^1 h^e(\xi)\tilde{P}(\xi,x_i)\mathrm{d}\xi \\
\tilde{h}''^2(x_i) &= \int_0^1 (h^e(\xi) - \tilde{h}(x_i))^2\tilde{P}(\xi,x_i)\mathrm{d}\xi
\end{aligned}\right\} \tag{8.4.33}$$

由此可知，用守恒标量方法求解热化学性能参数的平均值和其他高阶矩需要了解 pdf 是怎样形成的. 初看起来，这个方法有很大的局限性，因为 pdf 的形式将依赖于流动条件并与化学反应有牵连，然而，已有的计算表明，在一定范围内可采用多种形式的 pdf，如 β 函数，高斯正态分布以及截尾正态分布(Clipped Gaussians).（请参阅 Libby & Williams(1980)书中第 3 章）

8.4.4 随机函数的有关知识

在介绍下一节内容之前，有必要简单地补充一些有关随机函数和概率方面的基础知识，可参考潘契夫的《随机函数和湍流》一书中的前几页.

1. 概率密度函数与分布函数

设 x 为一任意实数，ξ 为随机变量. 在概率术语中先引进分布函数的概念，让我们考察事件 $\xi<x$，它是由随机变量 ξ 具有小于 x 的值这一事实所构成，这一事件发生的概率用 $\mathscr{P}(\xi<x)$表示，并把它定义为分布函数 $F_\xi(x)$.

$$F_\xi(x)=\mathscr{P}(\xi<x) \tag{8.4.34}$$

$F_\xi(x)$一般是连续非减函数. 若 $x_2>x_1$，则 $F_\xi(x_2)>F_\xi(x_1)$. 设有两个事件：①$\xi\leqslant x_1$，②$x_1\leqslant\xi\leqslant x_2$，则事件①与事件②不能同时出现，如图 8.1. 但两者相加变成一个单独事件③.

事件①+事件②

$$[F_\xi(x_1)=\mathscr{P}(\xi<x_1)]+[F_\xi(x_1<x_2)=\mathscr{P}(x_1\leqslant\xi\leqslant x_2)]$$

事件③
$$F_\xi(x_2)=\mathscr{P}(\xi<x_2)$$

或②=③−①

$$\begin{aligned}\mathscr{P}(x_1\leqslant\xi\leqslant x_2)&=\mathscr{P}(\xi<x_2)-\mathscr{P}(\xi\leqslant x_1)\\&=F_\xi(x_2)-F_\xi(x_1)\end{aligned} \tag{8.4.35}$$

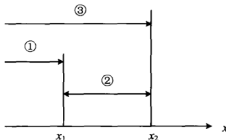


图 8.1 随机函数的说明

从而可以理解分布函数具有如下的基本性质，因为$(-\infty<\xi<\infty)$是肯定的，所以有

$$\left.\begin{aligned}&\mathscr{P}(\xi<-\infty)=F_{\xi}(-\infty)=0\\&\mathscr{P}(\xi<\infty)=F_{\xi}(\infty)=1\\&0\leqslant F(\xi)\leqslant 1\end{aligned}\right\}\tag{8.4.36}$$

式中，$F_{\xi}(x)$的导数称作微分分布函数，亦即概率密度函数 pdf，用$P(x)$表示

$$P_{\xi}(x)=\mathrm{d}F_{\xi}(x)/\mathrm{d}x\tag{8.4.37}$$

根据式(8.4.35)，上式还可以写成

$$\begin{aligned}P_{\xi}(x)&=\lim_{\Delta x\to 0}(F_{\xi}(x+\Delta x)-F_{\xi}(x))/\Delta x\\&=\lim_{\Delta x\to 0}\mathscr{P}(x\leqslant\xi\leqslant x+\Delta x)/\Delta x\end{aligned}$$

或

$$P_{\xi}(x)\mathrm{d}x=\mathscr{P}(x\leqslant\xi\leqslant x+\mathrm{d}x)\tag{8.4.38}$$

将式(8.4.37)在a与b之间积分得

$$\int_a^b P_{\xi}(x)\mathrm{d}x=F_{\xi}(b)-F_{\xi}(a)$$

让$a\to-\infty,b\to\infty$，则

$$\int_{-\infty}^{\infty}P_{\xi}(x)\mathrm{d}x=F_{\xi}(\infty)-F_{\xi}(-\infty)=1\tag{8.4.39}$$

pdf 的这个性质前已介绍过，见式(8.4.1)。

2. 不连续随机变量的表示方式

考虑下列情况

$$\mathscr{P}(\xi<x_0)=0;\qquad\mathscr{P}(\xi\geqslant x_0)=1\tag{8.4.40}$$

相应的分布函数为

$$F_{\xi}(x)=0,\quad x<x_0;\qquad F_{\xi}(x)=1,\quad x\geqslant x_0\tag{8.4.41}$$

这个不连续函数可以用 Heaoiride 函数表示，即阶梯函数，其定义为

$$H(y)=0,\quad y\leqslant 0;\qquad H(y)=1,\quad y>0\tag{8.4.42}$$

δ函数是$H(y)$的导数

$$\delta(y)=\frac{\mathrm{d}H(y)}{\mathrm{d}y}\tag{8.4.43}$$

$\delta(y)$到处为零，而在$y=0$处为无穷大。δ函数对任何正数a进行积分，其积分面积应为 1

$$\int_{-a}^{a}\delta(y)\mathrm{d}y=H(a)-H(-a)=1\tag{8.4.44}$$

因此，分布函数 $F(x)$ 可以用 $H(y)$ 表示，而 pdf 可以用 δ 函数表示. 于是方程(8.4.41)改为

$$F_\xi(x) = H(x - x_0) \tag{8.4.45}$$

将上式两边取导数，并利用式(8.4.37)和(8.4.43)得

$$P_\xi(x) = \delta(x - x_0) \tag{8.4.46}$$

3. 系综平均与数学期望

从 pdf 求得的平均值用 $\langle\xi\rangle$ 表示，亦即数学期望

$$\langle\xi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xP_\xi(x)\mathrm{d}x \tag{8.4.47}$$

设 $Q(\xi)$ 为随机变量 ξ 的函数，则 Q 的期望为

$$\langle Q(\xi)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} Q(x)P_\xi(x)\mathrm{d}x \tag{8.4.48}$$

用 pdf 求得的平均当然是严格的，而其他的平均一般不是很精确的，如在时间平均公式中，当 Δt 为有限值时，则时间平均值仍然是随机量，只有当 Δt 很大时，才近似地等于其平均值. 系综平均是实验中常用的方法，考虑在某一个时空 (x_0, t_0) 点处，随机变量为 $\xi(x_0, t_0)$ 代表气流中一个速度分量、温度或焓等，它可以在实验设备中测量出来. 并且设想在相同的实验条件下重复做 N 次实验. 或者形象地说，实验室内有 N 个完全相同的实验设备做完全相同的实验，测得 n 个实验值 $\xi^{(n)}$，则系综平均为

$$\langle\xi\rangle_N = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\xi^{(n)} \tag{8.4.49}$$

对于任何 N，系综平均 $\langle\xi\rangle_N$ 只是数学期望 $\langle\xi\rangle$ 的估计值，只有当 N 为极大时，它们才完全相等.

$$\langle\xi\rangle_N = \langle\xi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xP_\xi(x)\mathrm{d}x \tag{8.4.50}$$

这个结果在前面已经直接引用过了，见式(8.4.2)，这里只不过作一个补充说明.

一个很有用的关系式就是把分布函数 $F_\xi(x)$ 和 pdf($P_\xi(x)$) 用 $H(x-x_0)$ 和 $\delta(x-x_0)$ 的期望值来表示. 分布函数见式(8.4.45)，$H(x-\xi)$ 期望值为

$$\langle H(x-\xi)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} H(x - x_0)P_\xi(x)\mathrm{d}x$$

所以

$$F_\xi(x) = \langle H(x - \xi)\rangle \tag{8.4.51}$$

上式两边取导数，用式(8.4.37)和(8.4.43)，有

$$P_\xi(x) = \langle\delta(x - \xi)\rangle \tag{8.4.52}$$

8.4.5 建立概率密度函数的输运方程

建立 pdf 的输运方程有两种途径可以遵循，其一为泛函方法，Morin(1967)和 Novikov(1968)在不可压缩湍流中应用过，几年后在反应流中也有人试过，但这类方法收效不大.另一类由Lungren(1967,Phys. Fliulds)等人所采用更有效的做法，从系统守恒条件下的微分方程组直接推导 pdf 输运方程，本节参考 O'Brien(1981)的工作就是采用这样的方法.

设想在某一个时空(x_i,t)点上，$Y(x_i,t)$表示随机变量的标量场，而 $\eta(x_i,t)$则代表随机场$Y(x_i,t)$中可实现的某种状态，它是由随机变量 η 具有小于Y 的值这一事实所构成，即 $\eta(x_i,t)<Y(x_i,t)$. 如果进一步设想给定 η 一个固定值 Y^*，要求 $\eta=Y^*$ 时，概率如何给定. 这个事例和上一节讨论离散随机变量的情况一样. 当 $Y^*>Y$ 时，表示 η 的固定值超出随机场 $Y(x_i,t)$的范围，这是不可能的，概率为零. 反之则是肯定的，所以分布函数同式(8.4.41)

$$\begin{aligned} F_\eta(Y) &= 0, \quad Y < Y^* \\ &= 1, \quad Y > Y^* \end{aligned} \tag{8.4.53}$$

这个不连续函数可采用 H 函数表示，同式(8.4.45)

$$F_\eta(Y) = H(Y - Y^*), \qquad \eta = Y^* \tag{8.4.54}$$

将上式两边取导数，并利用式(8.4.37)和(8.4.43)，这里保留符号$P_\eta(Y)$有另用，而改用 $\mathscr{P}_\eta(Y)$，缘由随后便会知晓. 于是取得 pdf 的形式

$$\mathscr{P}_\eta(Y) = \delta(Y - Y^*) \tag{8.4.55a}$$

所有随机函数都是隶属于所指定的时空(x_i,t)点处，公式中为了书写方便，把这些函数关系都省略了. 上式表明若 $Y\neq Y^*$，$\mathscr{P}_\eta|Y|=0$；若 $Y=Y^*$，$\mathscr{P}_\eta(Y)\to\infty$($\delta$ 函数)，概率是肯定的. 但上式只不过说明每一次对 $\eta=Y^*$ 可实现的概率，而最后的概率密度函数应该是实现整个事件的系综平均. 即

$$P_\eta(Y) = \langle \mathscr{P}(Y) \rangle = \langle \delta(Y - Y^*) \rangle \tag{8.4.55b}$$

O'Brien 的细粒密度(fine grained density)的定义和作用与公式(8.4.55a)和(8.4.55b)是等同的.

现在用一个简单例子，说明如何推导 pdf 的输运方程. 假设密度和扩散系数均为常值，随机变量只取一个组元. 用扩散方程(8.4.20)，有

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial y}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial Y}{\partial x_\alpha}\left(\mathscr{D}\frac{\partial Y}{\partial x_\alpha}\right) + \frac{\dot{\omega}}{\rho} \tag{8.4.56}$$

对方程(8.4.55a)中的 $\mathscr{P}_\eta(Y)$取时间导数

$$\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial t}=\frac{\partial \delta}{\partial t}=\frac{\partial \delta}{\partial Y}\frac{\partial Y}{\partial t}=-\frac{\partial \delta}{\partial Y^*}\frac{\partial Y}{\partial t}=-\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial Y^*}\frac{\partial Y}{\partial t}$$

式中，$\frac{\partial Y}{\partial t}$用扩散方程代入上式

$$\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial t}=-\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial Y^*}\left(-v_a\frac{\partial Y}{\partial x_a}+\mathscr{D}\nabla^2 Y+\frac{\dot{\omega}}{\rho}\right)$$
$$=\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial Y}\left(-\bar{v}\nabla Y+\mathscr{D}\nabla^2 Y+\frac{\dot{\omega}}{\rho}\right)$$

或

$$\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial t}+\bar{v}\cdot\nabla\mathscr{P}+\frac{\dot{\omega}}{\rho}\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial Y^*}=-\mathscr{D}\frac{\partial}{\partial Y^*}(\nabla^2 Y\mathscr{P}) \tag{8.4.57}$$

取系综平均后，得到 pdf 输运方程的最后形式，由于 $P=\langle\mathscr{P}\rangle$，有

$$\frac{\partial P}{\partial t}+\langle\bar{v}\nabla\mathscr{P}\rangle+\frac{\dot{\omega}}{\rho}\frac{\partial p}{\partial Y^*}=-\mathscr{D}\frac{\partial}{\partial Y^*}\langle\nabla^2 Y\mathscr{P}\rangle \tag{8.4.58}$$

从这个方程可以看出，pdf 的主要优点是方程左边的第 3 项，曾记得用湍流模式理论时，平均化学反应率$\bar{\dot{\omega}}_i$ 是很难解决的. 而现在 $\dot{\omega}$ 是与微分无关的一个系数，这是一个了不起的简化，但不足之处也很严峻. 姑且不论对流项和扩散项还有待进行封闭处理. P 函数的复杂性亦不容低估，对于一个实用问题，化学组元至少有 3 个，速度与 x_i 各有 3 个，加上 ρ,h 和 t，P(pdf)将是 12 个变量的函数，数值处理这样的函数难度还是很大的. 详细论述请参考 O'Brian(1981)或 Libby &Williams(1980)书中第 5 章.

8.5 离解气体湍流边界层传热

在湍流边界层中，相邻流层之间除了有微观分子的交换，还有宏观流体微团(大量分子的集合体)的交换. 由分子交换产生的质量、动量和能量输运是流体的固有特性，前面第 1.3 节讨论了这些特性系数的计算方法；然而，由于流体微团脉动产生的质量、动量和能量输运现象却不是流体自身的特性. 至今，这种因脉动产生的涡扩散系数、涡黏性系数和涡热传导系数还不能从理论上推导出来，为此，还需要借助于相应的实验结果或采用一些合理的近似分析方法。对湍流边界层传热而言，最常用的近似方法是雷诺首先发现的雷诺比拟关系.

由边界层动量方程(5.4.16a)和能量方程(5.4.21b)可以发现，当①$Pr_f = Le_f = 1$ 和②$\frac{dp}{dx}=0$ 时，这两个方程有完全相同的形式，这意味着边界层中的能量输运和动量输运有相同的机理. 经简单推导可以方便地得到计算边界层能量交换的著名的雷诺比拟关系式

$$St = \frac{1}{2}C_f \tag{8.5.1}$$

式中，C_f 是摩阻系数，无量纲换热系数 St 为斯坦顿数，其定义见式(1.4.3). 式(8.5.1)有两个限制条件，一是 $Pr_f = Le_f = 1$；二是压力梯度为零，即$\frac{dp}{dx}=0$. 科尔伯恩(A・P・Colburn)对 $Pr=1$ 的限制作了合理修正，得到适用于较大普朗特数范围的比拟关系

$$St\,|_{Le_f=1} = \frac{1}{2}C_f Pr_f^{-2/3}, \quad 0.6 < Pr_f < 60 \tag{8.5.2}$$

对离解空气而言，其普朗特数的变化不会超过此范围，参见表 5.2(a). 至于第二个限制条件，考虑到在湍流流动中压力梯度的影响不太重要，因此，可以认为上式对正压力梯度的情况也适用，经与实验比较表明，这个推广是可以接受的. 那么，式(8.5.2)适用于壁面湍流边界层正压力梯度区域的传热计算.

对化学反应边界层而言，还必须计及路易斯数 Le_f 的影响和化学反应对壁面摩擦系数的影响，分述如下：

第 1 章文献[6]采用简化的双层模型，即将湍流边界层分为贴近壁面的层流次层和层流次层以外的全湍流层，对离解气体得到的 Le_f 数的影响与式(6.3.10)类似，由此得到的适用于化学反应气体边界层的雷诺比拟关系式为

$$St = \frac{1}{2}C_f Pr_f^{-2/3}\left[1 + (Le_f^{2/3} - 1)\frac{h_D}{h_r - h_w}\right] \tag{8.5.3}$$

式中，h_D 为离解焓(参看式(6.3.11))，h_w 为壁面焓，$h_r = h_e + \frac{1}{2}ru_e^2$，为壁面恢复焓，湍流边界层的恢复因子 $r = Pr^{1/3}$.

采用离解空气二元模型分析离解反应对摩擦系数的影响，得到在相同条件下计及离解反应的摩阻系数 C_f 与不计及离解反应的摩阻系数 C_{f0} 之间有如下关系

$$\frac{C_f}{C_{f0}} = 2.0\left(\frac{1+Y_{Ae}}{1+Y_{Aw}}\right)^{1/7} - 1 \tag{8.5.4}$$

在斯坦顿数式(1.4.3)中取 $\rho_1 u_1 = \rho_e u_e$，$\Delta h = h_r - h_w$，再将式(8.5.4)代入式(8.5.3)，然后再代入式(1.4.3)，经整理后得到的离解空气湍流边界层壁面的热流

公式为

$$-q_w = \rho_e u_e Pr_{fw}^{-2/3}(h_r - h_w)\frac{C_{f0}}{2}\left[2\left(\frac{1+Y_{Ae}}{1+Y_{Aw}}\right)^{1/7}-1\right]\times\left[1-(Le_{fw}^{2/3}-1)\frac{h_D}{h_r-h_w}\right] \tag{8.5.5}$$

在二元模型假定下，离解焓 $h_D=(Y_{Ae}-Y_{Aw})h_A^0$.

关于可压缩无离解反应湍流边界层摩阻系数 C_{f0} 的计算方法有混合长度理论方法、参考温度(焓)方法和变换函数法等. 在工程上应用较广的是参考温度(焓)方法，对高温气体用参考焓法更合宜. 该方法给出的局部摩阻系数的公式有多种形式，常用的公式是

$$C_{f0} = 0.0592Re_x^{1/5}\left(\frac{h_e}{h^*}\right)^{0.648} \tag{8.5.6}$$

式中，局部雷诺数 $Re_x=\rho_e u_e x/\mu_e$，h^* 为参考焓，参考焓有两种表达式：一是由埃克特(Eckert)参考温度公式改写的参考焓表达式

$$\frac{h^*}{h_e} = 0.28 + 0.5\frac{h_w}{h_e} + 0.22\frac{h_r}{h_e} \tag{8.5.7}$$

另一个是由萨默・肖特(Sommer・Short)参考温度公式改写的参考焓表达式

$$\frac{h^*}{h_e} = 0.36 + 0.45\frac{h_w}{h_e} + 0.19\frac{h_r}{h_e} \tag{8.5.8}$$

这样，根据边界层外缘和壁面条件，就可以利用上述公式估算离解空气湍流边界层当地的壁面热流值.

习　题

1

1.1　令 θ 为楔角(见图 1.1)，β 为激波角，则 β-θ 为激波层的量度. 若 $\theta=20°$，试画出或列表给出将气体视为 $\gamma=1.4$ 的量热完全气体时，(β-θ)值随马赫数 M 的变化. M 的变化范围为 2～20，并评述可将激波层视为薄激波层的马赫数范围.

1.2　评述高超声速流动的特点以及超声速与高超声速飞行器气动外形的区别.

1.3　根据图 1.6 所示中程导弹、航天飞机和从月球返回大气层的速度，试计算在 80 km 高空飞行时飞行器的飞行马赫数、每米雷诺数和驻点焓.

1.4　已知在某条件下单原子气体的碰撞频率为 $2\times10^{16}\,s^{-1}$. 如果系统的压力和温度增大 4 倍，试计算其碰撞频率为多少？

1.5　推导式(1.3.14)，(1.3.15)和(1.3.16).

1.6　什么是组元的扩散速度？它与组元速度是否等同？为什么？

1.7　试述气体介质中热传导、对流和扩散传热的物理机理.

1.8　高温平衡空气总热传导系数随温度的变化曲线(见图 1.22)有 3 个波峰，试分析产生这些波峰的原因.

2

2.1　试推导组元的质量比数 Y_i、摩尔比数 X_i 和摩尔-质量比数 η_i 之间的换算关系.

2.2　推导平均摩尔质量 $\overline{M}$ 的表达式(2.2.23).

2.3　在标准状态($p=1$ atm，$T=273.16$ K)下，空气主要由 N_2，O_2 和 Ar 3 种惰性量热完全气体组元组成，各组元的特性为

组元	摩尔密度 α_i	摩尔质量 M_i [kg/(kg·mol)]	组元比热 c_{pi}[J/(kg·K)]
N_2	0.781 1	28.01	103 8
O_2	0.209 6	32.00	916.9
Ar	0.009 3	39.94	524.6

试求：(1) 各组元的分压 p_i；(2)各组元的质量比数 Y_i；(3)空气的平均摩尔质量 $\overline{M}$；(4)单位质量空气的定压比热 c_p.

2.4 在某一给定的 p 和 T 值下，假定高温空气由 O_2，O，N_2 和 N 4 个组元组成，其分压分别为 $p_{O_2}=0.002$ atm，$p_O=0.163$ atm，$p_{N_2}=0.33$ atm，$p_N=0.005$ atm. 试计算：(1) 每个组元的摩尔比数 X_i；(2) 每一组元的质量比数 Y_i；(3) 每一组元的摩尔-质量比数 η_i；(4) 该条件下混合气体的平均摩尔质量 $\overline{M}$；(5) 混合气体的气体常数.

2.5 氧气的离解反应式为 $O_2 \rightleftharpoons 2O$，已知 $T=3\ 000$ K，$\rho=1$ kg/m³：(1) 验证计量关系式；(2) 计算 O_2 的离解度；(3) 计算氧原子的分压 p_O；(4) 计算该条件下，O_2 和 O 混合气体的平均摩尔质量.(已知平衡常数为 $K_p(T)=1.125\times10^{10}T^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{59\ 500}{T}}$ (N/m²))

2.6 气体反应 $2HI \rightleftharpoons H_2+I_2$ 的正向反应是吸热反应，即在常压常温下当反应从左向右进行时必须加进热量. 那么，在常压下增加温度，反应趋于平衡将朝着哪个方向进行?

2.7 一火箭发动机燃烧室以液氢为燃料，以液氧为氧化剂. 如果燃烧室中燃料与氧化剂的质量比为 1:10，$p=10$ atm，$T=3\ 500$ K，又假定燃烧室中的组元为 H_2，H，O_2，OH 和 H_2O，试计算燃烧室中平衡混合气体各组元的分压 p_i.

2.8 推导平衡常数与化学反应热之间的关系(即 Van 't Hoff 方程)为

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H_R}{\hat{R}T^2}$$

2.9 考虑水蒸汽的离解反应，$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2+O_2$. 实验发现，在 1 个大气压下，温度为 1 500 K～2 200 K 范围内，反应热 ΔH 实际上等于常数值，并有 $\Delta H=5.004\times10^6$ J/(kg · mol). 在 1 个大气压和温度为 1 500 K 时，测得的平衡常数为 $K_p=3.8\times10^{-12}$ atm. 如果容器中在初始状态有 10 kg · mol 的纯净水蒸汽. 问在 1 大气压和 $T=1\ 900$ K 达到平衡时的进行度 ξ 为多少?

3

3.1 在不计电子能的情况下，试计算 $T=3\ 000$ K 时每千克纯氧气的平衡可感焓?(已知频率 $\nu=4.73\times10^{13}$ s⁻¹)

3.2 若计及电子能，题 3.1 的结果是多少? 设 O_2 的电子能级为 $g_0=3$，$g_1=2$(忽略更高的电子能级)并有 $\varepsilon_1/k=11\ 390$ K.

3.3 在0.1 atm和$T=4\,500$ K条件下空气处于平衡.假定空气的化学组元为O_2,O,N_2和N(不计NO),试计算每千克空气的焓值h.已知$K_{p,O_2}=12.19$ atm,$K_{p,N_2}=0.789\,9\times10^{-4}$ atm;氮气(N_2)的$\Delta H_f^0=0$和$\nu=7.06\times10^{13}\,s^{-1}$;氧气($O_2$)的$\Delta H_f^0=0$和$\nu=4.73\times10^{13}\,s^{-1}$;氮原子(N)的$\Delta H_f^0=4.714\times10^8$ J/(kg · mol);氧原子的$\Delta H_f^0=2.47\times10^8$ J/(kg · mol);不计电子能级.

3.4 推导式(3.5.12a)和(3.5.12b).

3.5 基于平衡热力学方程和偏导数之间的关系,说明对平衡气体定义的声速$a^2\equiv(\partial p/\partial\rho)_s$能用与气体模型无关的一般形式$a^2=\frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_T$给出.其中,定压比热$c_p=(\partial h/\partial T)_p$,定容比热$c_v=(\partial e/\partial T)_v$.

3.6 如果用$\gamma_s\equiv(\partial\ln p/\partial\ln\rho)$定义等熵指数$\gamma_s$,说明声速也能一般地表达为$a^2=\gamma_s p/\rho$.

3.7 基于题3.5和题3.6的分析,说明在什么气体模型下会有$\gamma_s=c_p/c_v=\gamma$(普通值);并由此分析等熵指数和比热比的区别.

3.8 根据反应式(3.5.44)~(3.5.50),写出:(1) 组元O的净生成率;(2) N的净生成率;(3) O_2的净损失率.

4

4.1 试分析多组元反应气体的冻结流动和平衡流动是等熵流,而非平衡化学反应流动为非等熵流,并分析冻结流与量热完全气体流的异同.

4.2 试计算题2.5的压缩因子Z值?

4.3 考虑纯氧气O_2通过收缩-扩张喷管的高超声速膨胀流动.气源温度为2 000 K,喷管出口速度$V_e=1\,500$ m/s,假定喷管为平衡流动,试计算出口温度和面积比A_e/A^*?(不计电子能)

4.4 考虑纯双原子氮气中的驻正激波.已知激波上游速度和静温分别为$V_1=3\,000$ m/s和$T_1=300$ K.在不计电子能和化学反应的情况下,试计算激波前后的温度比T_2/T_1?(假定为平衡正激波,氮气的$h\nu/k=3\,390$ K)

4.5 考虑化学反应气体中的Prandtl-Meyer膨胀波.假定局部化学和热力学平衡.在已知上游条件和膨胀角θ的情况下,试叙述如何计算通过膨胀波时气流特性的变化,并给出求解步骤.

4.6 考虑空气中的正激波.已知激波上游相当于标准高度为60 km处的条件,正激波的来流马赫数为25.试计算正激波波后非平衡区中化学组元的分布随

距激波峰面距离的变化，并作图说明. 假定化学组元为 N_2，O_2，N 和 O，不计 NO 和任何电离.

4.7　在 $M_\infty=6\sim10$，$\rho_\infty=1\times10^{-3}\ \mathrm{kg/m^3}$，$T_\infty=270$ K 条件下，试求(1) 纯 O_2 气体中正激波波后的振动松弛时间和松弛距离. (2) 纯 N_2 气体中，激波角 $\beta=58°$直斜激波波后的振动松弛时间和松弛距离.

5

5.1　试利用 Eucken 关系式，证明双原子气体的 Prandtl 数为

$$Pr=\frac{\gamma}{1+\frac{9}{4}(\gamma-1)}$$

5.2　推导多组元混合气体中温度梯度和焓梯度之间的关系式：

$$\frac{\partial h}{\partial y}=c_{pf}\frac{\partial T}{\partial y}+\sum_i h_i\frac{\partial Y_i}{\partial y}$$

5.3　推导多组元混合气体边界层壁面上无质量引射时的热流表达式为

$$q_w=-\frac{\lambda}{c_{pf}}\left[\frac{\partial h}{\partial y}+\sum_i(Le_f-1)h_i\frac{\partial Y_i}{\partial y}\right]_w$$

5.4　试述无量纲输运参数：Pr_f数、Le_f数和 Sc 数的物理意义？

5.5　试证明二组元混合气体摩尔比数 X_i 与质量比数 Y_i 的梯度关系为

$$\mathrm{grad}X_i=\frac{\overline{M}^2}{M_1M_2}\mathrm{grad}Y_i$$

5.6　推导用总焓 h_s 为变量的边界层能量方程(5.4.21b).

5.7　根据方程(5.4.16a)，采用无量纲化处理办法，证明速度边界层的厚度 δ 与雷诺数 Re 的关系为

$$\frac{\delta}{L}\infty\frac{1}{\sqrt{Re}}$$

其中，L 为特征长度.

5.8　根据方程(5.4.17)，证明浓度边界层的厚度 δ_c 有如下关系：

$$\frac{\delta_c}{\delta}\propto\frac{1}{\sqrt{Sc}}$$

5.9　根据方程(5.4.19)，证明温度边界层的厚度 δ_T 有如下关系：

$$\frac{\delta_T}{\delta}\propto=\frac{1}{\sqrt{Pr}}$$

6

6.1 由方程(5.4.16a),推导相似坐标系的边界层动量方程(6.2.6).

6.2 由方程(5.4.17b),推导相似坐标系的边界层扩散方程(6.2.7).

6.3 由方程(5.4.19b),推导相似坐标系的能量方程(6.2.9).

6.4 推导相似坐标系中用冻结总焓 h_{sf} 表示的壁面热流表达式为

$$-q_w = -\frac{1}{Pr_f}\frac{r^j u_e(\rho\mu)_w}{\sqrt{2\xi}}\Big[(h_{sf})_e\frac{\partial g_f}{\partial\eta} + Le_f\sum_i Y_{ie}h_i^0\frac{\partial S_i}{\partial\eta} + \sum_i Y_{ie}h_{if}(Le_f-1)\frac{\partial S_i}{\partial\eta} + \sum_i h_i\frac{Le_i^T}{\theta}\frac{\partial\theta}{\partial\eta}\Big]_{\eta=0}$$

其中,$S_i = Y_i/Y_{ie}, \theta = T/T_e$

$$g_f = \frac{h_{sf}}{(h_{sf})_e} = \frac{h_f+\frac{1}{2}u^2}{\left(h_f+\frac{1}{2}u^2\right)_e}$$

$$h_{if} = h_i - h_i^0 = \int_0^T c_{pi}\,\mathrm{d}T\text{(冻结焓)}$$

6.5 推导式(6.4.33).

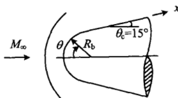
6.6 推导半球表面压力梯度参数 $\beta=\frac{2\xi \mathrm{d}u_e}{u_e\mathrm{d}\xi}=\beta(M_\infty,\theta)$ 的表达式,并计算 $\gamma=1.4$, $M_\infty=10$,θ 分别为 30°,45°和 57.3°处的 β 值?

6.7 利用激波风洞对某高超声速飞行器的球头锥体部分进行模拟实验,$M_\infty=10$,已知边界层为平衡层流流动,测得 $-q_w(0)=10^5\,\mathrm{J/(m^2\cdot s)}$, $q_w(\theta=45°)/q_w(0)=0.61$(见图).如果实际飞行器的头部半径 R_b 是模型的 4 倍,那么,在相同来流条件下实际飞行器驻点和 $\theta=45°$处的热通量各是多少?

6.8 试用局部相似方法求解题 6.7 的热流比 $[q_w(\theta=45°)/q_w(0)]$ 的值(假定 $\gamma=1.4$),并与上题的测量值进行比较.

6.9 推导式(6.4.41).

6.10 试用局部相似法求解题 6.7 所示模型 $x/R_b=2$ 处的热流比$[q_w(x=2)/q_w(0)]$.(设 $M_\infty=10,\gamma=1.4$)



习题 6.7 插图

6.11 试证明三维轴对称驻点($j=1$)的热通量$-q_w(0)|_{轴对称}$与二维平面驻点($j=0$)的热通量$-q_w(0)|_{平面}$之间有以下关系：

$$q_w(0)|_{轴对称}=\sqrt{2}q_w(0)|_{平面}$$

6.12 图1.10所示航天飞机的机翼后掠角为45°.假定航天飞机机翼前缘半径与题6.7所示模型的R_b值相同,试利用题6.7的测量值预测在相同来流条件下航天飞机机翼驻点线上的热通量为多少?(借助经验公式:$q_w(0)|_{圆柱}=q_w(0)|_{平面}\sin^{3/2}\Lambda$,这里$\Lambda$为后掠角,即来流方向与机翼驻点线之间的夹角)

7

7.1 利用表7.1和图7.12的结果,试分析计及辐射耦合后激波的脱体距离为什么会减小?

7.2 考虑一个温度和密度都均匀的各向同性透明气体,假定形状为半球体,半球体被一透明表面包围,表面之外为真空.试计算入射到半球底部中心表面元的辐射热通量?(设单位体积单位时间的放射能为E,球体半径为R)

7.3 设s是通过一已知点在一已知方向上的标量距离.假定气体为定态无发射气体,试写出该点在已知方向上的辐射传热方程.

7.4 推导质量引射层流边界层在相似坐标下的壁面条件$f(0)$的表达式(7.5.5).

7.5 在层流质量引射边界层中,速度分布型会出现拐点,试分析其原因和由此所产生的影响.

7.6 推导用元素质量比数$\tilde{Y}_i$为变量的扩散方程(7.4.12).

8

8.1 什么是雷诺平均?什么是法富尔平均?

8.2 湍流反应流的控制方程有哪些?并讨论其封闭问题.

8.3 讨论k-ε二方程的物理意义?

8.4 什么是湍流反应流的pdf方法?

8.5 推导方程(8.2.16)和(8.2.17).

附表　地球标准大气层表

H (m)	T (K)	p (N/m^2)	ρ (kg/m^3)	g (m/s^2)	μ(×10^5) [kg/(m·s^2)]	k(×10^6) [kcal/(m·s·K)]	a (m/s)
0	288.15	1.013 3×10^5	1.225 0×10^0	9.806 6	1.789 4	6.053 0	340.29
500	284.90	9.546 1×10^4	1.167 3	9.805 1	1.773 7	5.991 9	338.37
1 000	281.65	8.987 6	1.111 7	9.803 6	1.757 9	5.930 5	336.44
1 500	278.40	8.456 0	1.058 1	9.802 0	1.742 0	5.869 0	334.49
2 000	275.15	7.950 1	1.006 6	9.800 5	1.726 0	5.807 3	332.53
2 500	271.91	7.469 2	9.569 5×10^{-1}	9.798 9	1.709 9	5.745 4	330.56
3 000	268.66	7.012 1	9.092 5	9.797 4	1.693 8	5.683 3	328.58
3 500	265.41	6.578 0	8.634 0	9.795 9	1.677 5	5.621 0	326.59
4 000	262.17	6.166 0	8.193 5	9.794 3	1.661 2	5.558 6	324.59
4 500	258.92	5.775 3	7.770 4	9.792 8	1.644 8	5.495 9	322.57
5 000	255.68	5.404 8	7.364 3	9.791 2	1.628 2	5.433 1	320.55
6 000	249.19	4.721 8	6.601 1	9.788 2	1.594 9	5.306 8	316.45
7 000	242.70	4.110 5	5.900 2	9.785 1	1.561 2	5.179 8	312.31
8 000	236.22	3.565 2	5.257 9	9.782 0	1.527 1	5.052 0	308.11
9 000	229.73	3.080 1	4.670 6	9.778 9	1.492 6	4.923 5	303.85
10 000	223.25	2.650 0	4.135 1	9.775 9	1.457 7	4.794 2	299.53
11 000	216.77	2.270 0	3.648 0	9.772 8	1.422 3	4.664 2	295.14
12 000	216.65	1.939 9	3.119 4	9.769 7	1.421 6	4.661 7	295.07
13 000	216.65	1.658 0	2.666 0	9.766 7	1.421 6	4.661 7	295.07
14 000	216.65	1.417 0	2.278 6	9.763 6	1.421 6	4.661 7	295.07
15 000	216.65	1.211 2	1.947 5	9.760 5	1.421 6	4.661 7	295.07
16 000	216.65	1.035 3	1.664 7	9.757 5	1.421 6	4.661 7	295.07
17 000	216.65	8.849 7×10^3	1.423 0	9.754 4	1.421 6	4.661 7	295.07
18 000	216.65	7.565 2	1.216 5	9.751 3	1.421 6	4.661 7	295.07

附表(续)

H (m)	T (K)	p (N/m^2)	ρ (kg/m^3)	g (m/s^2)	$\mu(\times 10^5)$ [$kg/(m \cdot s^2)$]	$k(\times 10^6)$ [$kcal/(m \cdot s \cdot K)$]	a (m/s)
19 000	216.65	6.467 5	1.040 0	9.748 3	1.421 6	4.661 7	295.07
20 000	216.65	5.529 3	$8.891\,0\times10^{-2}$	9.745 2	1.421 6	4.661 7	295.07
21 000	217.58	4.728 9	7.571 5	9.742 2	1.426 7	4.680 4	295.70
22 000	218.57	4.047 5	6.451 0	9.739 1	1.432 2	4.700 4	296.38
23 000	219.57	3.466 9	5.500 6	9.736 1	1.437 6	4.720 4	297.05
24 000	220.56	2.971 7	4.693 8	9.733 0	1.443 0	4.740 3	297.72
25 000	221.55	2.549 2	4.008 4	9.730 0	1.448 4	4.760 2	298.39
26 000	222.54	2.188 4	3.427 5	9.726 9	1.453 8	4.780 0	299.06
27 000	223.54	1.880 0	2.929 8	9.723 9	1.459 2	4.799 9	299.72
28 000	224.53	1.616 2	2.507 6	9.720 8	1.464 6	4.819 7	300.39
29 000	225.52	1.390 4	2.147 8	9.717 8	1.469 9	4.839 5	301.05
30 000	226.51	1.197 0	1.841 0	9.714 7	1.475 3	4.859 3	301.71
31 000	227.50	1.031 3	1.579 2	9.711 7	1.480 6	4.879 0	302.37
32 000	228.49	$8.890\,6\times10^{2}$	1.355 5	9.708 6	1.485 9	4.898 8	303.03
33 000	230.97	7.673 1	1.157 3	9.705 6	1.499 2	4.948 1	304.67
34 000	233.74	6.634 1	$9.887\,4\times10^{-3}$	9.702 6	1.514 0	5.003 1	306.49
35 000	236.51	5.745 9	8.463 4	9.699 5	1.528 7	5.057 9	308.30
36 000	239.28	4.985 2	7.257 9	9.696 5	1.543 3	5.112 5	310.10
37 000	242.05	4.332 5	6.235 5	9.693 5	1.557 8	5.167 0	311.89
38 000	244.82	3.771 4	5.366 6	9.690 4	1.572 3	5.221 3	313.67
39 000	247.58	3.288 2	4.626 7	9.687 4	1.586 6	5.257 7	315.43
40 000	250.35	2.871 4	3.995 7	9.684 4	1.600 9	5.329 5	317.19
42 000	255.88	2.199 7	2.994 8	9.678 3	1.629 3	5.437 0	320.67
44 000	261.40	1.695 0	2.258 9	9.672 3	1.657 3	5.543 8	324.12
46 000	266.93	1.313 4	1.714 1	9.666 2	1.685 1	5.560 1	327.52

附表(续)

H (m)	T (K)	p (N/m²)	ρ (kg/m³)	g (m/s²)	$\mu(\times 10^5)$ [kg/(m·s²)]	$k(\times 10^6)$ [kcal/(m·s·K)]	a (m/s)
48 000	270.65	1.023 0	1.316 7	9.660 2	1.703 7	5.721 4	329.80
50 000	270.65	$7.977\,9\times10^{1}$	1.026 9	9.654 2	1.703 7	5.721 4	329.80
55 000	265.59	4.275 2	$5.607\,5\times10^{-4}$	9.639 1	1.678 4	5.624 5	326.70
60 000	255.77	2.246 1	3.059 2	9.624 1	1.628 7	5.434 9	320.61
65 000	239.28	1.144 6	1.666 5	9.609 1	1.543 3	5.112 5	310.10
70 000	219.70	$5.520\,5\times10^{0}$	$8.753\,5\times10^{-5}$	9.594 1	1.438 3	4.723 0	297.14
75 000	200.15	2.490 4	4.335	9.579	1.329	4.327	283.61
80 000	180.65	1.036 6	1.999	9.564	1.216	3.925	269.44
85 000	180.65	$4.125\,0\times10^{-1}$	7.955×10^{-6}	9.550	1.216	3.925	269.44
90 000	180.65	1.643 8	3.170	9.535	1.216	3.925	269.44
95 000	195.51	$6.801\,2\times10^{-2}$	1.211	9.520			
100 000	210.02	3.007 5	4.974×10^{-7}	9.505			

参 考 文 献

1

[1] VON KARMAN T. From Low Speed Aerodynamics to Astronautics[M]. Oxford: Pergamon Press, 1963.

[2] TSIEN H S. Similarity Laws of Hypersonic Flows[J]. J. of Math. and Phys., 1946(25): 247-251.

[3] ANDERSON, JOHE D, Jr. Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics[M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1988.

[4] 童秉纲,孔祥言,邓国华.气体动力学[M].北京:高等教育出版社,1990.

[5] HAYES W D, PROBSTEIN H F. Hypersonic Flow Theory: Vol. I, Inciscid Flows[M]. Academic Press, 1966.(严宗毅,孙薮芬,译.高超音速流理论:第1卷,无黏流.北京:科学出版社,1979.)

[6] DORRANCE W H. Viscous Hypersonic Flow[M]. New York: McGraw Hill Book Company, 1962.

[7] VINCENTI W G, KRUGER C H, Jr. Introduction to Physical Gas Dynamics[M]. John Wiley, 1965.(中译本:物理气体动力学引论.北京:科学出版社,1978.)

[8] 卞荫贵,钟家康.高温边界层传热[M].北京:科学出版社,1986.

[9] HANSEN C F. Approximation for the Thermodynamic and Transpork of High emperature Air[J]. NASA TR-R-50, 1959.

2

[1] 王竹溪.热力学[M].北京:高等教育出版社,1983.

[2] 同第1章的文献[3].

3

[1] HILSENRATH J, KLEIN M. Tables of Thermodynamic Properties of Air in Chemical Equilibrium Including Second Virial Corrections from 1 500 to 15 000 K[J]. Arnold Engineering Development Center Report, No. AEDC-TR-65-58, 1965.

[2] 同第1章的文献[7].

[3] DUNN M G, KANG S W. Theoretical and Experimental Studies of Reentry Plasmas[M]. NASA CR-2232, 1973.

[4] BUSSING T, EBERHARDT S. Chemistry Associated with Hypersonic Vehicles[J].

AIAA, 1987:87-1292.

[5] TANNEHILL J C, MUGGE P H. Improved Curve Fits for the Thermodynamic Properties of Equilibrium Air Suitable for Numerical Computation Using Time Dependent or Shook Capturing Methods[J]. NASA CR-2470,1974.

[6] STULL D R, JANAF. Thermodynamical Table[M]. National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 37,1971.

[7] MCBRIDE B J, HEIMEL S, EHLERS J G, GERDON S. Thermodynamic Properties to 6 000 K for 210 Substances Involving the First 18 Elements[M]. NASA SP-3001,1963.

[8] GREENE E F, TOENNIS J P. Chemical Reactions in Shook Wave[M]. 1964.

[9] WRAY K L. Chemical Kinetics of High Temperature Air[M]. Progress in Astronautics and Rocketry,1962:7.

[10] HEICKLEN J. Gas phase Chemistry of Re-entry[J]. AIAA J., 1967:51.

4

[1] 同第1章的文献[4].

[2] 同第1章的文献[3].

[3] SPURK J H, GERBER N, SEDNEY R. Chracteristic Calculation of Flowfielde with Chemical Reactions[J]. AIAA J., 1966,4(1): 30-37.

[4] RAKICH I V, BAILEY H E, PARK C. Computation of Nonequilibrium, Supersonic Three Dimensionad Inviscid Flow over Blunt-Nosed Bodies[J]. AIAA J., 1983,21(6): 834-841.

[5] MARRONE P V. Inviscid Nonequilibrium Flow Behind Bow and Normal Shook Waves: Part I, General Analysis and Numerical Examples. CALSPAN Report OM-1626-A-12,1963.

[6] BUSSING T, EBERHARDT S. Chemistry Associated with Hypersonic Vehicles[J]. AIAA, 1987:87-1292.

[7] ANDERSON J D,Jr. A True Dependent Analysis for Vibrational and Chemical Nonequilibrium Nozzle Flows[J]. AIAA J., 1970,8(3): 545-550.

[8] LI C P. Time Dependent Solutions of Nonequilibrium Airflow past a Blunt Body[J]. AIAA,1971:71-595.

[9] HALL J G, ESCHENROEDER A A, MARRONE P V. Blunt Nose Inviscid Airflows with Coupled Nonequilibrium Processes[J]. J. of the Aerospace Sciences, 1962, 29(9): 1038-1051.

[10] HANSEN C F. Approximation for the Thermodynamio and Transport Properties of High Temperature Air[M]. NASA TR. R 50, 1959

[11] HUDGINS H E. Supersonic Flow About Right Circular Cones at Zero Yaw in Air at

Chemical Equilibrium: Part I, Correlation of Flow Properties, Technical Memorandum 1493. Picatinay Arsenal, Dover. New jersey, August, 1965.

[12] PALMET G. An Implicit Flux-split Algorithm to Calculate Hypersonic Flowfields in Chemical Equilibrium[J]. AIAA,1987:87-1580.

[13] 徐立功,王中东.激波管平衡边界层的数值解[J].中国科学技术大学学报,1988,18(3):352-358.

[14] 徐立功.自由活塞激波管平衡特性的计算方法[J].实验力学,1996,11(增刊):93-98.

[15] HUBER P W. Hypersonic Shock Heated Flow Parameters for Velocities to 46 000 Feet per Second and Altitudes to 323 000 Feet[J]. NASA TR R-163,1963.

[16] MOECKEL W E. Oblique Shock Relations at Hypersonic Speeds for Air in Chemical Equilibrium[J]. NASA TN 3895,1957.

[17] ESCHENROEDER et al.. Shock Tunnel Studies of High Enthalpy Ionized Airflows[J]. Cornell Aeronautical Lab. Report No. AF-1500, AI, 1962.

[18] HEIMS S P. Prandtl Meyer Expansion of Chemically Reacting Gases in Local Chemical and Thermodynamic Equilibrium[J]. NASA TN 4230, 1958.

[19] 同第1章的文献[8].

[20] HALL T G, RUSSO A L. Studies of Chemical None quilibrium in Hypersonic Nozzle Flows[J]. Cornell Aeronatical Lab. Report, No. AF-1118-A-6, 1959.

5

[1] CHAPMAN A, COURLING T G. The Mathematical Theory of Non Uniform Gases[M]. 3rd edition, Cambrige University Press, 1970.(刘大有,王柏懿,译.非均匀气体的数学模型[M].北京:科学出版社,1985.)

[2] HIRSCHFELDER T O,CURTISS C F, BIRD R B. Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wdey[M]. Corrected Printing, 1964.

[3] 同第1章的文献[8].

[4] KENDALL B M,RINDAL R A, BARTLETT E R. A Multi Component Boundary Leyer Chemically Coupled to Ablating Surface[J]. AIAA J., 1967,5(6).

[5] HANSEN C F. Approximations for the Thermodynamic and Transport Properties of High Temperature Air[J]. NASA TN 4150, 1968.

[6] POPE R B. Stagnation Point Convection Heat Transfer in Frozen Boundary Layer[J]. AIAA J., 1968,6(4).

[7] ANDERSON L A. Effect of Surface Catalytic Activity on Stagnation Heat Transfer Rate [J]. AIAA J., 1973,11(5).

[8] 吉林大学,等.物理化学[M].下册.北京:人民教育出版社,1979.

6

[1] FAY J A, RIDDELL F R. Theory of Stagnation Point Heat Transfer in Dissociated Air [J]. J. Aero. Sci., 1958,25(2).

[2] 同第5章的文献[2].

[3] 同第5章的文献[3].

[4] YUN K S et al.. High Temperature Transport Propertion of Dissociating Nitrogen and Dissociating Oxygen[J]. The Physics of Fluids, 1962,5(6).

[5] ROSE P H, STARK W J. Stagnation Point Heat Tranfer Measurments in Dissociated Air [J]. JAS, 1958,25(2).

[6] MICHELY H S et al.. Heat Mass and Momantum Transfer for Flow over a Flat Plate with Blowing or Suction[J]. NACA TM 3208,1954.

[7] FAY J A, KAGE H. A Finite Difference Solution of Similar Nonequilibrium boundary Layer[J]. AIAA J., 1957,5(11).

[8] BLOTTNER F C. Chemical Non equilibrium Boundary Layer[J]. AIAA J., 1964,2(2).

[9] BLOTTER F G. Noneqilibrium Laminar Boundayr Flow of Ionized Air[J]. AIAA. J., 1964,2(11).

[10] BLOTTNER F G. Finite Difference Methods of Solution of the Boundary Layer Equation [J]. AIAA J., 1970,8(2).

[11] PALLONE A J et al.. Nonequilibrium, Nonsimilar Solutions of the Laminar Boundary Layer Equations[J]. AIAA J., 1964,2(10).

[12] KENDALL R M, BARTLETT E P. Nonsimilar Solution of the Multicomponent Laminar Boundary Layer by an Integral matrix Method[J]. AIAA J., 1968,6(6).

[13] BARTLETT E P, KENDALL R M. Nonsimilar Solution of the Multicomponent Laminar Boundary Layer by an Integral Matrix Method[J]: Report 86-7, part Ⅲ. Aerotherm Corp. Palo Alto, Calif.

[14] KEMP N H, BOSE P H, DETRA B W. Laminar Heat Transfer Around Blunt Bodies in Dissociated Air[J]. JAS, 1959,26(7).

[15] LEES L. Laminar Heat Transfer over Bluntnosed Bodies at Hypersonic Flight Speeds[J]. Jet Propulsino,1956,26(4).

[16] CRIFFITH B J, LEWIS C H. Laminar Heat Transfer to Spherrically Blunted Cones at Hypersonic Conditions[J]. AIAA J., 1964,2(3).

[17] GOULARD R. On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation Heat Transter[J]. Jet Propulsion, 1958,23(11).

7

[1] ANDERSON, JOHN D, Jr. Air Engineering Survey of Radiating Shock Layer[J]. AIAA

J. , 1969, 7(9): 1665-1675.

[2] SUTTON K. Air Radiation Revisited, in Thermal Design of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles (ed. Nelson HF.)[J]. AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics Series. 1985(96):419-441.

[3] HOWE J T, VIEGAS J R. Solution of the Inoized Radiating Shock Layer, Including Reabsorption and Foreign Species Effects and Stagnation Region Heat Transfer[J]. NASA TR R-159, 1963.

[4] HARTNETT J P, ECKERT E R C. Mass Transfer Cooling a Laminar Boundary Layer with Constant Fluid Properties[J]. Transa ASME 79, 1957.

[5] GROSS J F, HARTNETT J P, MASSON D J, GAZLEY G, Jr. A Review of Binary Laminar Boundary Layer Characteristics[J]. Inter. J. Heat and Mass Transfer, 1961,3(3).

[6] MICKLEY H S, BOSS R C, SQUYER A L, Stewart W E. Heat and Momentum Transfer for Flow over a Flat Plate with Blowing or Suction[J]. NASA TN 3208, 1954.

[7] CARSLAW H S, JAEGER J S. Conduction of Heat in Solids[M]. Oxford University Press. 1959.

[8] HURWICZ H. Aerothermochemisty Studies in Ablation, Combustion and Propulsion[M]. Fifth AGARD Colloquium, High Temperatures Phenomena. 1963.

[9] HURWICZ H. Ablation, AD740720.

[10] STEG L, LEW H. Hypersonic Ablation[M]. The High Temperatures Aspect of Hypersonic Flow, 1964.

[11] STEG L. Materials for Re entry Heat Protection of Satellites[J]. ARS J. , 1960,30(9).

[12] SCALA S M. A Study of Hypersonic Ablation[M]. Proc 10th Int. Astronautical Congres, 1959.

[13] ADAMAS M C. Recent Advances in Ablation[J]. ARS J. , 1959,29(9).

[14] SCALA S M. The Ablation of Graphite in Disociated Air[J]. JAS, 1962:62-154.

[15] NOLAN E J, SCALA S M. Aerothermodynamic Behavior of Pyrolytic Graphite During Sustained Hypersonic Flight[J]. ARS J. , 1962,32(1).

[16] MARVIN J G, POPE R B. Laminar Convective Heating and Ablation in the Mars Atmosphere[J]. AIAA J. ,1967,5(2).

[17] LUNDELI J H, DICKEY R R. Ablation of ATJ Graphite at High Temperature[J]. AIAA J. , 1973,11(2).

[18] PUTZ E E, BARTLETT E P. Heat Transfer and Ablation Rate Correlation for Re entry Heat Shield and Nosetip Application[J]. J. Spacecraft and Rockets, 1973,10(1).

8

[1] BORGHI R. Turbulent Combustion Modelling[J]. Prog. Energy Comb. Sci. , 1988,14

(4):245-295.

[2] CEBECI T, SMITH A M O. Analysis of Turbulent Boundary Layers[M]. 1974.

[3] CORREA S M, SHYY W. Computational Models and Methods for Continuous Gaseous Turbulent Combustion[J]. Prog. E. Comb. Sci. ,1987,13(4): 249-292.

[4] DALY B J , HASLOW F H. Transport eqs. of Turbulence[J]. Phys. Fluids, 1970 (13):2643.

[5] FAVRE A. Statistical eqs. of Turbulent Caese in Problems of Hydrodyanmics and Continuum Mechanics[J]. SIAM, 1969:231-266.

[6] HANJALIC K, LAUNDER B E. A Reymolds Stress Model of Turbulence and its application to thin shear fhows[J]. JFM. , 1972,52(4):609-638.

[7] JONES W D ,WHITELAW J H. Calculation Methods for Reacting Turbulent Flows[J]. Comb. and Flames. , 1982(48): 1-26.

[8] JONES W D, LAUNDER B E. The Prediction of Laminarization with a 2 eg. Model of Turbulence[J]. Intl. J. Heat Mass Transfer. , 1972(15):301.

[9] KISTLES A L. Fluctuation Measurements in a Supersonic Turbulent Boundary Layer[J]. Phys. Fluids. , 1959(2):290.

[10] LAUNDER B E. 2nd-moment Closure and its Modelling Turbulent Industrial Flows[J]. Intl J. Num. Methods in Fluids, 1989(9):961-985.

[11] LAUNDER B E el al. . Progress in the Development of a Reynolds stress Turbulence Closure[J]. JFM. , 1975,68(3): 537-566.

[12] LAUNDER B E, SPALDING D B. The Numerical Computetion of Turbulent Flows[J]. Comput. Methods Appl. Mech. Energy, 1974(3):269.

[13] LIBBY P A, WILLIAMS F A. Turbulent Reacting Flows[M]. 1980.

[14] NALLASAMY M. A Review on Turbulence Models and Their Applications to Internal Flows[J]. Computers and Fluids, 1987,15(2):151-194.

[15] O'BRIEN E E. Statistical Methods in Reacting Turbulent Flows[J]. AIAA J. , 1981,19 (3): 366-371.

[16] RODI W. A New Algebric Relation for Calculation the Reynlds stresses[J]. ZAMM. , 1976(56): 219-221.

[17] ROTTA J C. Statistical Theory of Non Homogenous Tusbulence[J]. Z. Phys. , 1951 (129): 547-572.

[18] TENEHES H, LUMLEY J L. A First Course in Turbulence[M]. Chapter 6.

[19] WILLIAMS F A. Combustion Theory[M]. 2nd Ed, Chapter 10, 1985.

[20] 周力行. 燃烧理论和化学流体力学[M]. 北京:科学出版社,1986.